

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean TOURANCHEAU

Première Thèse

MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE TRANSLATION
ENTRE -34° C ET 61° C
APPLICATION A L'ÉTUDE STRUCTURALE
DE SOLUTIONS DILUÉES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 Janvier 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. Ch. EYRAUD	<i>Président</i>
R. BASQUIN	} <i>Examineurs</i>
H. BENOIT	
B. CLAUDEL	
F. SALLES	

LYON
1967

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean TOURANCHEAU

Première Thèse

MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE TRANSLATION
ENTRE -34° C ET 61° C
APPLICATION A L'ÉTUDE STRUCTURALE
DE SOLUTIONS DILUÉES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 16 Janvier 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. Ch. EYRAUD.....	<i>Président</i>
R. BASQUIN.....	} <i>Examineurs</i>
H. BENOIT.....	
B. CLAUDEL.....	
F. SALLES... ..	

LYON
1967

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean TOURAINGHEAU

Première Thèse

MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE TRANSIATION

ENTRE -34° C ET 61° C

APPLICATION A L'ÉTUDE STRUCTURALE

DE SOLUTIONS DILUÉES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS PRÉSENTÉES PAR LA FACULTÉ



Soutenues le 16 Janvier 1967 devant la Commission d'Examen :

Président	MM. CH. EYRAUD
Examinateurs	R. BASQUIN
	H. RENOIT
	B. CLAUDEL
	E. SALLÉS

LYON
1967

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON

MM. MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA
JAFFARDEYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET
DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BODIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
PRETTRE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie générale II.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique générale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.
BODIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.MM. MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS de CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN ADAD, Chimie
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysiologie.
MAÛRY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.
GAUME, Physique expérimentale.
UZAN, Physique.
LEGAY, Biologie animale.
LAFORGUE, Physique.
GERMAIN, Chimie.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON, Mathématiques.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GNET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
Mlle. MAITROT, Physique.
GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématique.
d'INCAN, Physique C.S.U.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.CHERY, Physique.
BERGEON, Physique C.S.U.
Mlle. GAUTHERON, Chimie biologique.
DESCOTES, Chimie organique.
ERBEIA, Physique.
Mme. ERICSON, Physique générale.
LEMOIGNE, Botanique.
MARTEL, Mécanique.
MATHIEU, Mécanique des fluides.
MICHEL Georges, Biochimie.

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe, Mathématiques.
DEMARCO, Géologie générale.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.
TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS, Physique-Electricité.
SCHMITT, Physique C.P.E.M.
LAURENT, Chimie organique.
ROT, Mathématique.
BETHOUX, Mathématique T.M.P.
Mlle. CALAIS, Mathématique.
GUSAKOW, Physique.
Mlle. THOMAS, ChimieAUBIN, Analyse numérique.
BUCHWALTER, Mathématique.
MM. BOUZON, Mathématique C.S.U.
COSNIER, Psychophysiologie.
Mlle. LAMOURE, Biologie végétale.
PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire.
HAUGAZEAU, Analyse numérique.
ENAY, Géologie.
BERTHET, Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN, Biologie animale.
DE LMAU, Physique.
EL BAZ, Physique-Electricité.

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON, Chimie.

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

AVANT-PROPOS

Ce travail a été exécuté au Département de Mécanique de l'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES de LYON, sous la direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD, qui n'a cessé de m'encourager et me faire profiter de sa riche expérience.

Je remercie Messieurs les Professeurs BASQUIN, BENOIT, CLAUDEL et SALLES d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Nous avons utilisé et développé dans cette étude une méthode de mesure des coefficients de diffusion mise au point pour la première fois au Centre de Recherches des Macromolécules de STRASBOURG sous la direction de Messieurs les Professeurs SADRON et BENOIT ; les thèses de Messieurs SCHEIBLING, DAUNE et VAROQUI demeureront encore longtemps les documents de base en ce domaine et nous gardons une grande admiration à toute l'équipe du CRM pour ses réalisations.

Je dois beaucoup à Monsieur Michel MANGE pour sa collaboration amicale et son enthousiasme, ainsi qu'au personnel du service de servomécanismes dont l'aide et les avis ne m'ont jamais fait défaut.

Je remercie Monsieur Pierre CHATELET, Ingénieur de la SOCIÉTÉ FRANÇAISE D'APPAREILS ET D'INSTRUMENTS DE MESURES, de CALUIRE, chargé de la mise en fabrication de l'appareillage de précision.

Mes remerciements vont également à Messieurs les mécaniciens de l'atelier du Département, pour leur amabilité et leur compétence.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I - RAPPELS THEORIQUES	11
I - La diffusion	11
II - Première loi de FICK, définition du coefficient de diffusion.....	11
III - Intérêt physique de la mesure du coefficient de diffusion.....	12
CHAPITRE II - CHOIX DU TYPE DE DIFFUSION & DES CONDITIONS INITIALES.....	15
I - Deuxième loi de FICK	15
II - Résolution par changement de variable.....	16
III - Résolution par les fonctions normales	18
CHAPITRE III - APPAREILLAGE TRADITIONNEL	19
I - Cellules	19
a) Cellules à cuves séparées	20
b) Cellules à aspiration	20
II - Méthodes de mesure	21
a) Méthodes réfractométriques	21
b) Méthodes interférométriques.....	22
III - Méthode de Scheibling.....	22
a) Description de l'appareillage	22
b) Fonctionnement	22
c) Calcul	23
d) Dépouillement	23
IV - Mesures en température	24
CHAPITRE IV - CONCEPTION D'UN APPAREILLAGE.....	25
I - Constitution de la cellule	25
a) Choix d'un métal.....	25
b) Forme et dimension des cuves	25
c) Réservoirs	27
d) Mécanisme d'affinage	27
II - Calcul de la cellule	27
a) Nature des écoulements.....	27
b) Résistances hydrauliques	28
c) Dérive angulaire des pistons.....	29
d) Erreur de temps zéro.....	29
III - Support de cellule.....	31
a) Constitution.....	31
b) Centrage de la cuve.....	32
c) Flexion des glissières.....	32
IV - Interféromètre	33
a) Miroirs	33
b) Optique de sortie	34
c) Optique d'entrée.....	35

V - Réglage de l'axe optique.....	37
a) Parallélisme initial - calcul	37
- dispositif	38
b) Parallélisme en fonctionnement - expression de l'angle.....	38
- effet intérieur aux cuves	39
- effet extérieur aux cuves	40
- conclusions.....	40
c) Correction de courbure - principe	42
- articulations.....	42
- loi cinématique.....	43
- vitesse de correction.....	43
VI - Régulation de la température.....	44
a) Importance de la régulation thermique.....	44
b) Constitution du thermostat - enceinte.....	44
- générateur thermique.....	44
- échangeur thermique	44
- mesure de la température	45
c) Liaison au banc optique.....	45
d) Commandes extérieures.....	46
e) Dilatations.....	46
f) Contraintes thermiques	47
g) Essai du thermostat - mise en température de la cellule	47
- uniformisation de la température	47
h) Condensation et givrage - extérieur de l'enceinte.....	48
- échangeur.....	48
- interféromètre et cellule	48
CHAPITRE V - MESURE DE COEFFICIENTS DE DIFFUSION	49
I - Protocole de mesure.....	49
a) Choix des concentrations.....	49
b) Mesure des concentrations.....	49
c) Préparation de la cellule.....	50
d) Réglage de l'interféromètre - miroirs.....	50
- axe optique de sortie	50
- support de cellule.....	51
e) Mise en place de la cellule	51
f) Régulation thermique	51
g) Affinage du plan de séparation.....	51
h) Diffusion et enregistrement.....	51
i) Exploitation de l'interférogramme.....	52
II - Résultats des mesures.....	52
a) Etalonnage de la méthode.....	52
b) Diffusion de divers couples soluté-solvant - urée dans l'eau	53
- chloroforme dans le méthanol, ...	54
- γ hexachlorocyclohexane dans le méthanol.....	54
CONCLUSION	57
BIBLIOGRAPHIE.....	59

INTRODUCTION

La diffusion dans les liquides résulte directement de l'agitation thermique des molécules ; son étude renseigne non seulement sur les liquides eux-mêmes mais aussi sur de nombreux phénomènes physico-chimiques.

En ce qui concerne la mesure des coefficients de diffusion, la littérature fournit des résultats expérimentaux abondants, pour une gamme étroite de températures, et dans des intervalles de concentration limités par la solubilité de l'entité diffusante. Rares sont les études de diffusion portant sur de grands intervalles de température.

A titre d'exemples on peut citer les mesures effectuées entre 20° et 150°C pour des concentrations de 0,2 à 0,3 %^(1, 2) et de 3° à 48°C pour des concentrations de 0,5 à 5,5 %⁽⁴⁵⁾.

Aucun résultat n'a été donné à notre connaissance pour des températures inférieures à 0°C.

Le but de notre travail est la construction d'un appareil qui permette une étude précise de la diffusion pour une gamme de températures étendue de - 70°C à 160°C, et pour une concentration moyenne limitée uniquement par la solubilité du produit étudié.

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

I - DIFFUSION

On sait que les liquides sont le siège d'une agitation continuelle de leurs molécules, chacune diffusant parmi ses voisines, à une vitesse qui dépend de ses caractéristiques propres, et de la température

- dans un liquide pur, ou dans un milieu chimiquement homogène (auto-diffusion) le phénomène est observable au moyen de molécules marquées par un corps radioactif convenable,

- dans deux solutions du même soluté à concentrations différentes (diffusion mutuelle) il se superpose au phénomène précédent - autodiffusion du solvant et diffusion du soluté en milieu chimiquement homogène, une migration du soluté en sens inverse du gradient de concentration, $\overrightarrow{\text{grad } c}$.

Ce phénomène est décelable par les procédés courants de mesure des concentrations.

II - PREMIERE LOI DE FICK ⁽³⁾ (fig. 1)

Autour du point M, à travers une petite surface géométrique s normale au gradient de la concentration c , le débit en masse q du soluté est proportionnel à s et à $[\overrightarrow{\text{grad } c}]$ pour les faibles valeurs de ce dernier

$$q = Ds [\overrightarrow{\text{grad } c}]$$

relation qui définit le coefficient de diffusion différentiel D .

Ce coefficient constitue une caractéristique du couple soluté-solvant à la concentration et à la température de l'expérience.

III - INTERET PHYSIQUE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

L'intérêt de la mesure de D découle directement des théories structurales de l'état liquide.

a) Relation entre l'agitation brownienne et la viscosité

EINSTEIN ⁽⁴⁾ a proposé l'expression :

$$D = \frac{kT}{f}$$

dans laquelle T est la température absolue, f le coefficient de frottement visqueux de la molécule du soluté (rapport entre la force de frottement et la vitesse relative au solvant), $k = \frac{R}{N}$ ayant la signification habituelle.

Pour un soluté de molécule sensiblement sphérique, de rayon r, diffusant dans un solvant relativement continu (molécules beaucoup plus petites que celles du soluté), la loi de STOKES ⁽⁵⁾ donne :

$$f = 6 \pi \mu r$$

μ = viscosité absolue (ou dynamique) de la solution.

On déduit :

$$D = \frac{kT}{6 \pi \mu r} \quad (\text{loi de STOKES - EINSTEIN (6)})$$

et l'examen du rapport $\frac{D\mu}{T}$ permet d'étudier la constance de r.

b) La théorie de l'état liquide due à EYRING ^(7, 55, 56) s'applique au cas d'un soluté et d'un solvant dont les molécules respectives ont des dimensions sensiblement égales et diffèrent beaucoup de la forme sphérique ; on introduit les distances moyennes J_1, J_2, J_3 de deux molécules selon trois directions trirectangles, J_1 pris selon l'axe de l'écoulement

$$D = \frac{J_1 kT}{\mu J_3 J_2}$$

c) Pour les solutions électrolytiques, une interprétation thermodynamique appropriée aux processus irréversibles conduit à l'expression

$$D = u kT \quad (8, 9, 10)$$

u étant la mobilité de l'ion dans le solvant envisagé.

d) Pour certains liquides polaires, la durée de relaxation diélectrique τ et la distance moyenne λ entre deux positions d'équilibre successives de la molécule diffusante sont reliées à D par la relation :

$$D = \frac{\lambda^2}{\tau}$$

CHAPITRE II

CHOIX DU TYPE DE DIFFUSION ET DES CONDITIONS INITIALES

Les mesures du coefficient de diffusion les plus courantes et fournissant les résultats les plus sûrs, utilisent la diffusion unidimensionnelle ou diffusion de translation, selon un axe vertical ascendant.

On opère dans une cuve cylindrique ou prismatique, à partir de conditions initiales réalisant un échelon de concentration.

$$c_0 = c_1 - c_2$$

A chaque instant de la diffusion, la concentration est constante dans une section droite

$$c = c(xt)$$

ce qui offre à l'expérimentateur une zone de mesure étendue.

I - DEUXIEME EQUATION DE FICK ⁽³⁾

La première équation de FICK se transforme en exprimant de deux manières l'augmentation de masse de soluté dans un cylindre élémentaire de section s de hauteur dx , au cours du temps dt (fig. 2).

On obtient :

$$c'_t = (Dc'_x)'_x - \text{deuxième équation de FICK}$$

La poursuite du calcul exige une hypothèse sur la dépendance de D vis-à-vis de c ; dans le cas général, BOLTZMANN ⁽¹¹⁾ a proposé une résolution qui

exige la mesure de c'_x à l'instant t , suivie d'une intégration. Si la variation $D(t)$ est seulement linéaire, le calcul direct aboutit (12) ; toutefois, dans le cas de très faibles échelons de concentration, il est parfaitement légitime d'admettre

$$D = \text{Constante}$$

à une température donnée et à une concentration moyenne donnée

$$c_m = \frac{c_1 + c_2}{2}$$

On a donc à résoudre :

$$c'_t = Dc''_x x^2$$

II - RESOLUTION PAR CHANGEMENT DE VARIABLE

L'analyse dimensionnelle du problème passe par la recherche du produit sans dimensions Π le plus général des quatre variables $c \times t \times D$

$$\Pi = c^\alpha x^\beta t^\gamma D^\delta$$

une série complète de ces produits étant composée de deux d'entre eux (4 variables, 2 équations aux dimensions).

Bien que c s'exprime couramment en g/ml à 20°C on pourrait tout aussi bien utiliser un quotient de deux masses, de sorte que c constitue déjà un produit sans dimensions.

La matrice dimensionnelle devient :

	x	t	D
L	1	0	2
T	0	1	- 1

et fournit deux relations $\beta + 2\delta = 0$
 $\gamma - \delta = 0$

où on peut choisir $\delta = -1$ et calculer $\beta = 2$ $\gamma = -1$

Le second produit sans dimensions est

$$z = \frac{x^2}{Dt}$$

Le théorème de VASCHY-BUCKINGHAM ⁽¹³⁾ affirme l'existence d'une relation

$$f(c, z) = 0$$

ou encore que

$$c = c(z)$$

La deuxième équation de FICK devient :

$$c'_z = \frac{A}{\sqrt{z}} e^{\frac{-z}{4}}$$

et on peut poser $u = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$

ce qui donne $c = A \int_0^X e^{\frac{-u^2}{2}} du + B$

Les tables donnent les valeurs de $Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^X e^{\frac{-u^2}{2}} du = G(X)$ (fonction de Galton) dans l'intervalle suivant :

t	0	∞
X	∞	0
G	0,5	0

Avec les conditions aux limites suivantes (fig. 3).

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x < 0 & c = c_1 \\ & x > 0 & c = c_2 \end{array}$$

$$t = \infty \quad x \gtrless 0 \quad c = \frac{c_1 + c_2}{2} = c_m$$

$$\begin{array}{lll} \text{il vient} & \text{côté } x < 0 & c = c_m + c_0 G(X) \\ & \text{côté } x > 0 & c = c_m - c_0 G(X) \end{array}$$

étant entendu que les milieux diffusants sont infinis de part et d'autre du plan échelon initial.

En pratique les cuves ont une hauteur limitée à $x = \pm h$ de sorte que la résolution précédente ne vaut que pour des valeurs de u limitées.

$$\infty > u > u_1$$

u_1 devant être choisi pour que la variation de concentration aux fonds des cuves puisse être considérée comme négligeable.

III - RESOLUTION PAR LES FONCTIONS NORMALES

La résolution par les fonctions normales permet de préjuger de l'influence des fonds de cuve.

$$\text{On pose : } c(x, t) = \sum A(t) B(x) + C_0$$

l'équation de FICK devient $A'_t B = DA B''_{x^2}$

$$\text{On a donc : } A = A_i e^{-k_i t}$$

$$\text{et } B = B_i \sin(w_i x + b_i) \text{ avec } k_i = Dw_i^2$$

Il vient :

$$c = \sum A_i B_i e^{-Dw_i^2 t} \sin(w_i x + b_i) + c_0$$

expression adaptable à des conditions initiales données par mise sous forme de série de FOURIER

$$\text{On pose } z = \frac{c - c_m}{c_o/2} \quad (\text{concentration réduite})$$

et compte tenu de la symétrie autour de $x = 0$ et $z = 0$

$$\text{Il vient : } z(x, t) = \sum Z_i e^{-Dw_i^2 t} \sin(w_i x)$$

$$\text{avec } w_i = n\pi/h \quad n \text{ entier}$$

On pose ensuite $\frac{x}{h} = y$ (abscisse réduite) et on intègre dans l'intervalle $-h < x < 0$ avec $z(x, 0) = 1$

$$\text{puis on pose } T = \frac{4h^2}{D\pi^2} \quad \text{et } v = \frac{t}{T} \quad (\text{temps réduit})$$

$$\text{Il vient : } z(-1, t) = \frac{4}{\pi} \left(e^{-v} - \frac{1}{3} e^{-9v} + \frac{1}{5} e^{-25v} - \frac{1}{7} e^{-49v} + \dots \right)$$

qui constitue la concentration réduite au fond de la cuve côté $x < 0$

v se calcule à partir du paramètre de la diffusion X

$$\text{On trouve } v = \left(\frac{x}{2\sqrt{2}Xh} \right)^2$$

d'où résulte immédiatement le calcul des concentrations au fond des cuves, par excès et par défaut.

CHAPITRE III

APPAREILLAGES TRADITIONNELS

Une grande variété de matériels est utilisée pour la mesure de D , l'élément de base étant la cellule de diffusion ; sa disposition et ses conditions aux limites déterminent la méthode de mesure des concentrations.

I - CELLULES

Parmi les types de cellule on peut mettre à part certains modèles qui n'ont pas évolué et se distinguent fondamentalement de tous les autres et entre eux, par exemple :

- la cellule à diaphragme et cuves à concentration homogénéisée par agitateur magnétique (14).
- la cellule à régime permanent de diffusion, où on élimine le soluté par absorption lorsqu'il parvient à la surface libre de la solution (15).
- la cellule à écoulement laminaire permanent des deux solutions co-axiales auquel se superpose la diffusion (16)... etc...

La plupart des mesures sont effectuées dans des cellules qui dérivent l'une de l'autre par perfectionnements successifs : ils visent tous à faire coexister les deux solutions différentes sans mélange, avant l'instant zéro, puis laisser diffuser librement en évitant tout mouvement des fluides.

Ces cellules se réduisent à deux types : cellules à cuves séparées, cellules à aspiration.

a) Cellules à cuves séparées. Ce sont les plus anciennes

- Cellules à tiroir - Les deux cuves sont séparées par une mince pièce coulissante ; après stabilisation mécanique et thermique, il suffit, à l'instant zéro d'escamoter le tiroir latéralement

- . par traction électromagnétique (FURTH (17, 18))
- . par vis écrou (LAMM (19, 20))

Il faut lubrifier le tiroir ce qui pollue les fluides en contact précisément dans la zone de diffusion ; il est difficile d'éviter un sillage à l'arrière du tiroir et de rendre parfaite l'étanchéité latérale.

- Cellules à cuves coulissantes - Les cuves sont mobiles en bloc l'une par rapport à l'autre, le long d'un plan qui devient le plan de séparation à l'instant initial.

Les fenêtres sont fixes et la pression de contact est assurée par ressort dans la cellule de NEURATH (21)(22), commandée par vis écrou. CLAESSEN (23) utilise un excentrique, qui est plus rapide et réduit l'erreur de temps zéro ; la lubrification le long des fenêtres introduit toujours une certaine pollution.

Dans la cellule d'ANTWEILER (24, 25) les fenêtres sont incorporées aux cuves, l'étanchéité étant assurée pour la pression atmosphérique et l'adhérence mutuelle le long des surfaces de quartz optiquement planes.

Ces dispositifs sont avantageux pour leur faible consommation, quelques ml de solution par expérience, et la bonne stabilité des fluides ; néanmoins, il subsiste un sillage à l'instant initial et des risques de fuite dès qu'on s'écarte des températures voisines de l'ambiante, 15°C à 35°C en pratique.

b) Cellules à aspiration

Les cuves demeurent fixes, et sont souvent d'ailleurs en une pièce ; chacune est alimentée à partir d'un réservoir et on aspire les fluides au niveau du plan de séparation à réaliser ; la surface de séparation est d'autant plus correcte que les débits de chaque solution ont des valeurs plus voisines l'une de l'autre.

- Le système de TISELIUS et LONGSWORTH (26) consiste en une cellule tubulaire en verre, dont la partie supérieure contient un capillaire d'aspiration ; la distribution s'effectue par tiroirs plans horizontaux.

- KAHN (27) et POLSON (28) utilisent un robinet à boisseau conique, qui donne une meilleure étanchéité.

Dans les deux cas, il est difficile de définir un plan au moyen d'un seul point, et le capillaire inclus dans la cuve supérieure introduit une dissymétrie.

- COULSON, COX, OGSTON, PHILPOT ⁽²⁹⁾ ont choisi une forme de cellule à section rectangulaire allongée, d'aussi grande longueur que sont les cuves coulissantes, ce qui rend l'analyse ultérieure des concentrations plus sensible ; l'affinage de la surface de séparation s'effectue par plusieurs lumières de 0,05 de hauteur, placées d'un même côté ; la distribution est à tiroir coulissant vertical, une même pièce obture les orifices d'admission et ceux d'échappement ; cette disposition apporte une bonne simultanéité des opérations mais ne supprime pas les risques de fuite.

- DAUNE, FREUND et SCHEIBLING ⁽³⁰⁾ ont perfectionné ce modèle en utilisant une fente continue sur toute la longueur ; les orifices d'alimentation et d'échappement sont munis de robinets vissés ; l'écoulement s'effectue par gravité.

Pour toutes ces cellules à aspiration, un bon affinage à l'opposé de la zone d'aspiration est long, et même peu probable, car la vitesse du fluide y est théoriquement nulle, tandis que la diffusion y a lieu en permanence.

- KILLMANN ⁽³¹⁾ a conçu une cellule à écoulements forcés au moyen de pistons mus par des servomoteurs à travers deux fentes complètes se faisant vis-à-vis ; l'une est alimentée par le même fluide que la cuve supérieure, l'autre sert à l'échappement.

Ce balayage hydrodynamique supprime les points d'arrêts des trajectoires fluides mais détruit la symétrie des écoulements.

II - METHODES DE MESURE DES CONCENTRATIONS

a) Méthodes réfractométriques

Elles utilisent le gradient d'indice vertical dans la cellule, qui résulte du gradient de concentration (LAMM ⁽³²⁾, LONGSWORTH ^(33, 34) SVENSSON ⁽³⁵⁾). Elles se caractérisent par la valeur importante de l'échelon de concentration qu'il faut ménager pour obtenir une déviation notable, et l'encombrement des systèmes optiques nécessaires à une bonne amplification (plusieurs mètres) ; il faut un étalonnage préalable et le dépouillement est complexe car on obtient la valeur à l'instant t de c'_x en fonction de x et il faut intégrer par la méthode dite de BOLTZMANN ⁽¹¹⁾.

La valeur de D obtenue constitue alors le "coefficient de diffusion intégral.

Cette méthode a été utilisée pour mettre en évidence les particularités de certaines solutions d'électrolytes (36).

b) Méthodes interférométriques

Ce sont les plus sensibles, surtout celles utilisant des faisceaux séparés par miroirs de JAMIN.

ANTWEILLER (37-38) ainsi que CALVET (39-40) PHILPOT et COOK (41) comparent les chemins optiques à travers une cuve de référence et les cuves principales ; on photographie un système de franges qui donne une carte des concentrations à un instant donné, sur une large étendue de part et d'autre du plan de séparation.

SCHEIBLING (42, 43) a développé un système interférométrique enregistreur donnant la concentration en deux points équidistants du plan de séparation, en fonction du temps.

Nous allons l'examiner en détail.

III- METHODE DE SCHEIBLING

a) Description

La cellule de diffusion est à écoulement à travers une fente complète ; l'interféromètre comporte deux miroirs semi-réfléchissants parallèles M_1 et M_2 (fig. 7).

Une source S à vapeur de mercure haute pression suivie de filtres et d'une lentille convergente L_1 délivre une lumière monochromatique

$$\lambda = 0,436 \mu$$

L'optique de sortie comporte une lentille convergente L_2 et une fente symétrique F_2 conjuguée du centre de la cellule.

L'enregistrement des différences de marche s'effectue au galvanomètre enregistreur, recevant le courant anodique d'un tube photomultiplicateur.

b) Fonctionnement

Un rayon incident parallèle à l'axe de sortie donne deux rayons 1 et 2 à la sortie du miroir M_1 ; ils traversent les cuves où la différence des concentrations

aux distances a et $-a$ du plan de séparation introduit une différence de marche variable au cours du temps. Le miroir M_2 redonne un rayon unique 1-2 dont l'intensité $i(t)$ est convertie en un courant anodique variable $I(t)$ selon la même loi, qu'il suffit d'enregistrer.

c) Calcul

La concentration s'exprime dans chaque cuve par (fig. 6) :

$$k_1 = c_m + c_o G(X) \quad (\text{cuve inférieure})$$

$$k_2 = c_m - c_o G(X) \quad (\text{cuve supérieure})$$

avec
$$G(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^X e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad \text{et} \quad X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$$

d'où :
$$k_1 - k_2 = 2 c_o G(X)$$

La différence de marche l s'exprime en fonction de la longueur des trajets dans la cuve L , de la variation d'indice n des solutions en fonction de la variation de concentration c par :

$$l = L \Delta n = L n'_c \Delta c = 2 L n'_c c_o G(X)$$

On introduit le nombre de longueurs d'onde N entre le début et la fin de la diffusion.

$$N\lambda = L n'_c c_o$$

d'où
$$l = 2 N \lambda G(X)$$

et en posant
$$m = 1 - \frac{1}{N\lambda} \text{ différence de marche réduite}$$

$$m = 1 - 2 G(X) \text{ variant de } 0 \text{ à } 1 \text{ (fig. 8).}$$

L'intensité I du courant délivré est alors de la forme

$$I(t) = I_o + I_1 \sin 4\pi N G(X)$$

d) Dépouillement de l'interférogramme

C'est une courbe sinusoïdale à période variable dont une valeur approchée de la dérivée est aisément calculable : (fig. 9).

Soit T l'intervalle de temps entre deux minima ou deux maxima consécutifs encadrant l'instant t :

$$m'_t \simeq \frac{1}{NT}$$

or
$$m'_t = \frac{a}{2\sqrt{\pi D}} t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{a^2}{4Dt}}$$

d'où
$$\frac{aN}{2\sqrt{\pi D}} e^{-\frac{a^2}{4Dt}} = \frac{t}{T}^{3/2}$$

et
$$\log \frac{t}{T}^{3/2} = \log \frac{aN}{2\sqrt{\pi D}} - \frac{a^2}{4Dt} \log e$$

On porte en abscisse $\frac{1}{t}$, en ordonnée $\log \frac{t}{T}^{3/2}$ et on obtient une droite de pente

$$-p = \frac{-a^2 \log e}{4D}$$

d'ordonnée à l'origine

$$q = \log \frac{aN}{2\sqrt{\pi D}} \quad (\text{fig. 7})$$

si la diffusion s'est accomplie conformément aux hypothèses de calcul. La mesure de p donne :

$$D = \frac{a^2}{9,212 p}$$

la mesure de q fournit n'_c en fonction de c_o , ou inversement.

IV - MESURE DE D A DIVERSES TEMPERATURES

Peu d'appareils se prêtent à une thermostation dans une gamme de températures s'écartant de la normale, ou de celles admissibles pour l'ensemble du laboratoire.

VAROQUI ⁽⁴⁴⁾ a utilisé la méthode de SCHEIBLING entre 20° et 150°C par chauffage électrique et thermostat à bain d'air et double enceinte.

MANGE ⁽⁴⁵⁾ a employé un appareil ZEISS-ANTWEILER de 3,8°C à 48°C avec circulation d'eau thermostatée.

La méthode de SCHEIBLING caractérisée par un appareillage compact et des trajets optiques simples nous a paru bien adaptée à l'étude simultanée des basses et des hautes températures.

CHAPITRE IV

CONCEPTION D'UN APPAREILLAGE

Nous avons retenu de nos prédécesseurs les principes suivants :

- cellule métallique à affinage du plan de séparation par écoulement laminaire,
- interféromètre à miroirs de JAMIN et enregistrement de la fonction $c(t)$.
- thermostat à bain d'air.

I - CONSTITUTION DE LA CELLULE DE DIFFUSION (fig. 11)

a) Choix d'un métal

On a écarté le verre et le quartz pour leur difficulté de mise en oeuvre et leur faible conductibilité qui augmente la constante de temps du système et allonge la durée d'une série de mesures à températures différentes.

Parmi les métaux le duralumin a déjà été utilisé (30, 1, 44), mais nous l'avons écarté pour sa faible dureté superficielle. Nous avons choisi l'acier intachable à 17 % de chrome particulièrement polissable et l'acier inoxydable 18-12 plus difficile à usiner mais insensible à l'action de l'eau et d'une gamme étendue de solvants.

b) Cuves

Les travaux antérieurs (30) décrivent le centrage des cuves comme une opération délicate, s'effectuant avec une précision juste suffisante ; il a paru essentiel de matérialiser le plan de séparation, qui doit être parallèle aux pinceaux interférants et leur être équidistant.

Chaque cuve est réalisée dans un bloc séparé, le bloc inférieur pourvu d'une encoche ; le contact s'établit sur un plan glacé et le serrage assuré par 4 vis longues développant plus de 8 kN chacune.

On obtient ainsi :

- deux fentes d'aspiration complètes A_1 A_2 se faisant vis-à-vis ce qui réduit la zone troublée et les volumes des solutions nécessaires à l'affinage.

- une parfaite rectitude et une faible épaisseur des fentes :

$$24 \mu \pm 1 \mu$$

- un plan de référence extérieur SR1 rigoureusement perpendiculaire à la face verticale d'appui SR2, et à une distance du plan de séparation connue avec précision, $12 \mu \pm 0,5 \mu$

- une surface torique au fond des cuves, qui favorise l'élimination des bulles d'air.

On a déterminé les dimensions des cuves de la manière suivante :

- la largeur d est la plus faible possible pour réduire le volume de fluide et stabiliser rapidement les tourbillons ; l'usinage et la rectification demeurent possibles avec : $d = 3$

- la longueur L est assez élevée pour rendre l'appareil sensible aux faibles concentrations : $L = 36$ donne avec la lumière monochromatique de $0,436 \mu$, une solution de $n'_c = 0,145$, un échelon initial $c_0 = 10^{-3}$, un nombre de franges N valant :

$$N = 11,8 \text{ franges}$$

valeur suffisante pour dépouiller une expérience limitée à 50 % de l'échelon initial, le paramètre de la diffusion X variant dans l'intervalle

$$\infty > X > 0,675$$

La hauteur h est assez élevée pour légitimer l'emploi des formules de la diffusion libre :

$$h = 20 \text{ au centre}$$

$$h = 16 \text{ aux bords}$$

la variation de concentration aux fonds des cuves se calcule au moyen du paramètre

$$v = \left(\frac{\pi y}{2 \sqrt{2} X} \right)^2$$

avec

$$x = 1,065$$

$$h = 16$$

$$X = 0,675 \text{ (fin des mesures)}$$

on trouve $v = 0,0123$

$$0,9975 < z < 1$$

ce qui est tout à fait acceptable.

- le volume w de chaque cuve mesure environ 2 ml.

c) Réservoirs

Ce sont deux cylindres identiques R_1 et R_2 ajustés au-dessus de la cuve supérieure et contenant un volume V de chaque solution

$$V = 50 \text{ cm}^3 = 25 w$$

Cette valeur suffit à effectuer 6 diffusions successives sans remplissage intermédiaire.

La distribution s'effectue par robinets à soupape plane commandés de l'extérieur.

L'étanchéité vis-à-vis de l'ambiance du thermostat doit être prise en considération afin d'éviter toute variation de concentration au cours du temps ; un couvercle ajusté muni de deux reniflards est relié à un saturateur garni de solvant placé à l'intérieur du thermostat.

d) Mécanisme d'affinage

KILLMANN⁽³¹⁾ a déjà utilisé des pompes volumétriques pour déplacer les fluides : nous avons prévu deux pompes identiques et indépendantes afin d'égaliser les débits aspirés à chaque fente ; de plus ce débit est rendu indépendant de la viscosité des fluides, de la charge des réservoirs et il est contrôlable de l'extérieur ; cette disposition est essentielle pour réduire la consommation de l'appareil dans la gamme étendue de températures que nous avons prévue.

Les pistons sont rendus étanches au moyen de joints toriques ; il sont commandés par vis montées sur roulements à billes, et accouplées par chaîne ; un moto-réducteur commande directement l'une des vis.

Le débit du volume w prend 280 s.

II - CALCULS DE LA CELLULE

a) Nature des écoulements

Les canaux empruntés par le fluide présentent des arêtes vives, des changements de section, aussi la connaissance des nombres de REYNOLDS

s'impose pour déterminer le régime d'écoulement, la valeur des pertes de charge.

Chaque pompe débite $7,2 \text{ mm}^3/\text{s}$ et fait apparaître les vitesses moyennes suivantes :

dans les cuves $0,067 \text{ mm/s}$
 dans les fentes $7,13 \text{ mm/s}$
 dans les canalisations $1,47 \text{ mm/s}$.

Pour un fluide tel le méthanol à 25°C de masse volumique $0,787$ et de viscosité $0,545 \text{ cp}$, les nombres de REYNOLDS sont respectivement : $0,3 - 0,3 - 5,3$, ce qui garantit l'élimination rapide des turbulences accidentelles ou localisées aux fonds des cuves, et à l'orifice de chacune des trois canalisations prévues pour l'alimentation de ces dernières.

b) Résistances des circuits

On sait qu'en régime laminaire, dans un circuit de section droite et de longueur données, un débit en volume Q d'un fluide de viscosité μ exige une différence de pression p donnée par la relation

$$p = R Q \mu$$

R calculable en fonction de la section et de la longueur du tronçon envisagé.

Nous trouvons pour les cuves	$2,5 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-3}$
les canalisations	$9,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$
les fentes	$3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$

La résistance principale est donc celle des fentes ; on peut être assuré que la différence de longueur des canalisations alimentant les cuves 1 & 2 sera sans influence sur les débits des réservoirs qui demeureront identiques en régime permanent.

L'égalisation des trois alimentations de chaque cuve est garantie par l'égalisation des résistances des circuits correspondants conformément au tableau suivant :

Alimentation	Diamètre	Longueur	$1/R \text{ mm}^3$
dans l'axe	2	5	3,20
aux bords	2,8	20	3,12

c) Dérive angulaire des pistons

Les pistons écrous ne sont pas guidés angulairement dans leur cylindre : le couple que la vis transmet à l'écrou est annulé par la seule adhérence des joints toriques.

On a mesuré les angles dont tournent les pistons au cours d'une ascension complète, en observant un repère de leur partie supérieure ; 130 tours de vis s'accompagnent d'une rotation parasite de 35° et 30° pour l'un et l'autre piston, soit un écart relatif entre le débit réel et le débit théorique de 10^{-4} , et un écart relatif entre les débits traversant les fentes de 10^{-5} ; on peut tabler sur une parfaite symétrie des écoulements par rapport au plan vertical moyen de la cellule (fig. 5).

d) Erreur de temps zéro

Un affinage parfait n'est pas concevable, quelle que soit sa durée, car la diffusion se produit en permanence et maintient une zone troublée aux alentours des points de vitesse nulle ; dans notre cellule les points se situent à l'intersection de deux des plans de symétrie de l'écoulement (fig. 5).

Tous les auteurs utilisant l'affinage hydrodynamique (27 - 30 - 57 - 44) mentionnent une erreur de temps zéro t_0 , admettant ainsi que le début apparent de la diffusion correspond à une valeur finie X_0 du paramètre de diffusion

$$X_0 = \frac{a}{\sqrt{2Dt_0}}$$

t_0 peut atteindre 100 s.

L'analyse dimensionnelle du problème permet de relier X_0 à des conditions expérimentales données ; les facteurs du problème sont : (fig. 5)

pour les cuves : la largeur E
pour les fluides : le coefficient de diffusion D
pour la vitesse d'affinage : la vitesse moyenne d'écoulement vertical U

La matrice dimensionnelle est :

	X_0	E	D	U
L	0	1	2	1
T	0	0	-1	-1

Une série complète de produits sans dimensions (13, 46) comporte, outre X,

$$z = E^\alpha D^\beta U^\gamma$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \alpha + 2\beta + \gamma &= 0 \\ -\beta - \gamma &= 0 \end{aligned}$$

On peut choisir $\beta = -1$ et calculer $\gamma = 1$
 $\alpha = 1$

$$\text{ce qui donne } z = \frac{EU}{D}$$

$$\text{et l'équation } F(X_0, z) = 0$$

$$\text{d'où on tire } X_0 = X_0 \left(\frac{EU}{D} \right)$$

Cette expression confirme l'opposition des influences de D et de U mais éclaire le rôle de la largeur des cuves ; assez inattendue au premier abord, l'influence favorable de la largeur E s'explique par l'augmentation proportionnelle des composantes horizontales des vitesses d'écoulement dans la zone médiane.

L'erreur de temps zéro t_0 dépend de la distance a de plan de joint où passent les rayons interférants.

Il vient finalement

$$t_0 = \frac{a^2}{2D} f\left(\frac{D}{EU}\right), \text{ f fonction croissante de } \frac{D}{EU}.$$

L'expérience seule peut fournir la fonction f, mais, pour le type de cuve que nous avons mis au point, et malgré la faible valeur du débit par unité de longueur EU, nous n'avons jamais constaté une erreur de temps zéro indiscutable.

Il est intéressant néanmoins de chiffrer le phénomène quitte à introduire quelques hypothèses permettant un calcul rapide :

Admettons que les cuves comportent deux zones distinctes, en régime permanent d'affinage :

- une zone centrale, $-e < x < e$ (fig. 5), où un mélange des deux fluides est aspiré à la vitesse de translation U.

- une zone extérieure, $x < -e$ $x > e$, où la concentration correspond à la valeur X_0 du paramètre de la diffusion.

On aurait donc à la frontière, et pour $X = X_0$

$$x'_t = U \quad \text{avec} \quad x = e$$

le calcul donne $x = X_o \sqrt{2 Dt}$

$$x'_t = X_o \sqrt{\frac{D}{t}}$$

que l'on peut résoudre en X_o ou en t

$$X_o = \frac{Ue}{D}$$

$$t_o = \frac{e}{2U}$$

Une erreur de temps zéro de 2 s pour une vitesse U de $67 \mu/s$ correspondrait à une distance

$$e = 270 \mu$$

JACOB, FREUND, et DAUNE (47) ont signalé des zones de mélange de l'ordre de 20μ , sans erreur de temps zéro, ce qui est parfaitement compatible avec le calcul approché précédent.

III - SUPPORT DE CELLULE

a) Constitution

La cellule est adaptable à un support coulissant verticalement, doté de deux plans de référence, SR_1 horizontal, SR_2 vertical ; ces plans sont rectifiés sans démontage, comme les surfaces correspondantes de la cellule.

Le mouvement est communiqué par une vis de précision à filets différentiels rectifiés de pas 1 et 0,9 ; le pas effectif est donc 0,1, si bien que le tambour gradué en 100 divisions autorise une lecture des cotes verticales H à $0,5 \mu$.

Le choix de a en résulte immédiatement :

La valeur du coefficient de diffusion est calculée, on l'a vu, à partir de l'expression :

$$D = \frac{a^2 \log e}{4p} \quad (\text{fig. 9})$$

p étant la pente d'une droite issue de points expérimentaux, et souvent définie à moins de $5 \cdot 10^{-3}$ près.

Pour rendre l'erreur sur a^2 inférieure à 10^{-3} avec Δ (2a) voisin de 1μ en raison des tolérances d'usinage sur des filetages, il faut adopter

$$a \simeq 1$$

et ne jamais descendre au dessous de $a = 0,5$.

b) Centrage de la cellule

Il s'effectue à partir des rayons interférents grâce à la vis de précision du support de la cellule ; on utilise une fente solidaire d'une équerre pourvue des mêmes faces de référence que la cellule (fig. 15).

Le micromesureur optique donne la cote h_0 entre la face SR_1 de l'équerre et la lèvre supérieure fixe, de la fente, à 1μ près

$$h_0 = 2\,073 \mu \pm 1 \mu \text{ au dessus de } SR_1$$

L'ouverture de la fente, f , est lue à 5μ près.

On déplace verticalement la fente devant les rayons jusqu'à obtention d'un maximum de lumière ; on détermine la position correcte en relevant les indications du tambour correspondant à des éclaircissements identiques autour d'un maximum (fig. 14) ; les moyennes de ces valeurs donnent un diamètre, et le maximum à $0,5 \mu$ près.

On trouve par exemple :

$$\text{rayon 1} \quad H_1 = 4\,716 \mu$$

$$\text{rayon 2} \quad H_2 = 2\,478 \mu$$

$$\text{avec} \quad f = 50$$

$$\text{On calcule : } 2a = 2\,238 \mu \quad a = 1\,119 \mu \pm 0,5 \mu$$

La cote de réglage H est donnée par l'expression :

$$H = H_1 - \left(h_0 - \frac{f}{2}\right) - a - \frac{\epsilon}{2}$$

où ϵ , épaisseur des fentes d'aspiration, mesure $24 \mu \pm 1 \mu$

$$\text{On trouve } H = 1\,537 \mu \pm 4 \mu$$

c) Flexions des glissières

La cellule de diffusion en ordre de marche et son support ont une masse de 4 kg, dont le centre de gravité se situe à 70 environ de l'axe des glissières ; celles-ci ont un diamètre de 12 et une longueur de 65, proportions indispensables pour assurer un bon guidage sous des charges désaxées.

Assimilant les glissières à des colonnes encastrées soumises à un moment de flexion constant, on peut calculer la flèche élastique correspondante :

$$\text{On trouve : flèche sous charge} = 22 \mu$$

On pourrait en tenir compte dans le centrage de la cuve, mais il est encore plus important de soulager les filetages de précision de tout effort inutile : on a disposé sous la cellule et à l'aplomb du centre de gravité, un ressort réglable taré, développant une force de 3,7 daN.

Il est indispensable que subsiste un effort vertical sur les vis pour le rattrapage des jeux et la précision du réglage.

IV - INTERFEROMETRE

C'est la partie la plus complexe de l'appareillage et nous étudierons successivement : la partie centrale où se forment les faisceaux séparés, l'optique de sortie qui détermine la direction des rayons 1 et 2, enfin l'optique d'entrée, chargée de fournir l'intensité lumineuse convenable.

a) Miroirs de JAMIN (fig. 5)

Ce sont deux lames à faces parallèles, identiques, revêtues sur une face d'une couche opaque limitée par un diamètre, et sur l'autre face d'une couche semi-réfléchissante, de pouvoir réflecteur R . L'ensemble reçoit la lumière sous une incidence i et on dispose de deux pinceaux parallèles dont la distance dépend de l'épaisseur b des lames, et de l'indice n du verre utilisé :

$$2a = b \sin 2i (n^2 - \sin^2 i)^{-1/2}$$

Dans notre appareil $b = 5$, $n = 1,50$, $i = 22^\circ$ par exemple

$$a = 1,120$$

Le rendement optique global approximatif r peut se calculer en négligeant toute absorption et réflexion parasite.

$$r = 2R(1 - R)^2$$

$$r \text{ maximal pour } R = \frac{1}{3} \text{ et égal à } r_m = \frac{8}{27}$$

En principe l'absorption des couches minces n'est pas négligeable, surtout sous incidence oblique ; il est difficile de réaliser un pouvoir réflecteur donné et surtout de le vérifier dans les conditions exactes de fonctionnement.

Nous utilisons $R = 0,28$ sous incidence normale ce qui donne

$$r = 0,20 \text{ mesuré en fonctionnement.}$$

Nous avons porté tous nos soins à l'appairage soigné des miroirs afin de réaliser à la sortie de M_2 une parfaite égalité des flux interférents.

Le choix d'un angle i s'effectue par rotation des supports des miroirs ; ils sont articulés par deux tourillons ajustés sans jeu dans les alésages correspondants du bâti de l'interféromètre.

Le parallélisme des alésages est obtenu à 10^{-5} sur l'aléreuse pointeuse HIRSCHAUER.

Pour le réglage fin du parallélisme, on a fait reposer les miroirs sur des butées élastiques de grande raideur ; des ressorts pressés par leurs vis de manoeuvre agissent directement sur le miroir afin de réaliser les petits déplacements nécessaires.

b) Optique de sortie (fig. 14)

Une lentille convergente L_2 associée à une fente symétrique conjuguée le plan moyen de la cellule avec une fente symétrique F_2 . C'est la partie du système qui détermine :

- la direction de l'axe optique,
- la hauteur des pinceaux interférents,
- l'ouverture.

On choisit le réglage axial donnant un grandissement de 1 qui donne la dimension théorique des pinceaux au centre de la cellule par simple lecture du tambour gradué de F_2 ; compte tenu de l'encombrement axial du thermostat et des miroirs nous avons adopté pour L_2 , $f = 100$.

On règle le diaphragme de L_2 à une ouverture totale voisine de $2 \cdot 10^{-3}$; l'étalement du flux lumineux dans la cellule n'excède pas 100μ aux extrémités, pour une hauteur de la fente F_2 égale à 60μ ; on conserve ainsi une bonne définition des "rayons" 1 et 2.

Il est également nécessaire de diaphragmer horizontalement, avec un angle total d'environ $5 \cdot 10^{-3}$, pour conserver à l'interféromètre un rendement satisfaisant : la vérification s'exécute de la manière suivante :

La cellule contenant un fluide homogène (en composition et en température) on manoeuvre un miroir au moyen du levier extérieur prévu à cet effet et on mesure les extréma de lumière : on trouve par exemple

$$\text{minimum } m = 75 \text{ nA}$$

$$\text{maximum } M = 250 \text{ nA}$$

$$\text{visibilité des franges } V = \frac{M - m}{M + m} = 54 \%$$

Ce rendement peut s'abaisser par déréglage du parallélisme des miroirs, et en cours de diffusion lorsque les trajets optiques ne sont plus conformes à la représentation théorique.

Remarquons que les images P_1 et P_2 de F_2 données par L_2 et M_2 sont décalées axialement (fig. 14).

$$\begin{aligned}\text{Posant} \quad p_1 &= P_1 L_2 \\ p_2 &= P_2 L_2 \\ p &= PL \quad (P \text{ image de } F_2 \text{ en l'absence de } M_2)\end{aligned}$$

on calcule :

$$\begin{aligned}p_1 &= p + b \left[\frac{\cos(i-r)}{\cos r} - \frac{\cos^2 i}{n \cos^3 r} \right] \\ p_2 &= p - b \left[\frac{3 \cos^2 i}{n \cos^3 r} - \frac{\cos(i-r)}{\cos r} - 2 \sin i \operatorname{tg} r \right]\end{aligned}$$

soit avec les données $i = 22^\circ$ $b = 5$ $n = 1,50$

$$p_1 - p = 2$$

$$p - p_2 = 3,85$$

c) Optique d'entrée

Une lentille convergente L_1 conjugue les points P_1 et P_2 avec la source lumineuse S ; des filtres sont intercalés.

Source lumineuse. La lumière monochromatique intéressante a la longueur d'onde minimale comme l'indique la relation donnant le nombre de franges d'un interférogramme.

$$N = \frac{Ln'_c c_0}{\lambda}$$

Les lampes à vapeur de mercure haute pression sont intenses dans la bande des courtes longueurs d'onde autour de $0,436 \mu$ mais il faut une alimentation continue particulièrement stable, un rhéostat de stabilisation du circuit à forte puissance, un système de refroidissement bien réglé ; malgré toutes ces précautions les flux enregistrés n'ont pas toujours une précision satisfaisante :

L'arc électrique est en effet un phénomène instable par essence, et la zone de très haute brillance, peu étendue, fluctue en permanence. Un filtre UV est indispensable tandis que la teneur en ozone des locaux exige une ventilation soignée (fig. 18).

Nous avons mis au point l'utilisation des lampes à incandescence du commerce et porté notre choix sur l'ampoule 12 V 45 W fabriquée en très grande série pour les phares automobiles ; en profite des avantages suivants :

- un prix réduit,
- une faible consommation et la suppression de tout système auxiliaire de refroidissement,
- l'interchangeabilité et la rapidité de remplacement, même en cours d'expérience,
- surtout une stabilité parfaite donnant une très bonne définition des interférogrammes (fig. 24).

La luminance est très inférieure à celle des lampes à vapeur de mercure, aussi devient-il indispensable d'étudier en détail l'effet des divers paramètres susceptibles d'augmenter la valeur du courant anodique délivré par le tube photomultiplicateur.

- Intensité d'alimentation I de l'ampoule (fig. 15)

Lorsque I passe de 3,2 à 3,9 A, le flux lumineux est multiplié par 3,6, mais il faut utiliser ce moyen avec prudence, car la durée de vie de la lampe diminue rapidement dès qu'on s'écarte des conditions nominales d'emploi.

- Hauteur h_2 de la fente F_2 (fig. 16)

L'augmentation de flux est linéaire à partir d'une valeur de 5μ et on peut, sans introduire d'erreur notable dans les mesures des concentrations k_1 et k_2 , élargir verticalement les images P_1 et P_2 jusqu'à 80μ .

- Tension V du photomultiplicateur (fig. 17)

Dans la zone d'utilisation du tube, le courant anodique est fonction exponentielle de V ; on peut travailler très près de la tension maximale en raison de la petitesse du flux incident ; quand V passe de 1 700 à 2 500 V le courant anodique est multiplié par 15.

On majore le courant d'obscurité ainsi que l'effet des flux parasites ; il est facile de ramener le spot de l'enregistreur dans la zone de mesure par un système de décalage du zéro supplémentaire alimenté par pile.

Le tableau suivant permet de comparer les conditions d'emploi des deux types de source pour obtenir un courant anodique de 75 nA :

	Alimentation	V Volts	$h_2 \mu$
Lampe à arc	130 V 8 A	1 400	13
Lampe à incandescence	12 V 3,6 A	2 000	70

V - REGLAGE DE L'AXE OPTIQUE

Il est impossible d'assurer un positionnement définitif de l'axe optique par rapport à la cellule car ces deux éléments relèvent d'appareils distincts coulissants sur le même banc d'optique ; nous allons déterminer la marge de tolérance admissible sur l'angle α des rayons 1 et 2 avec le plan de séparation ; nous étudierons de plus près l'effet de la courbure des rayons et un dispositif mécanique qui compense en partie cet effet au cours du temps.

a) Erreur de parallélisme initial α

En raison de la symétrie de la courbe $c(x)$ les très faibles valeurs de α semblent ne pas tirer à conséquence ; ce point appelle une vérification.

1/ Calcul :

Nous admettrons que les rayons demeurent rectilignes, et calculons les concentrations exactes k'_1 et k'_2 à l'abscisse y sur chaque rayon (fig. 19)

$$\begin{aligned} \text{avec} \quad c'_x(-a) &= c'_x(a) \quad \text{et} \quad c''_{x2}(-a) = -c''_{x2}(a) \\ k'_1 &= k_1 + c'_x(a) \alpha y - c''_{x2}(a) \frac{\alpha^2 y^2}{2} \\ k'_2 &= k_1 + c'_x(a) \alpha y + c''_{x2}(a) \frac{\alpha^2 y^2}{2} \end{aligned}$$

la différence de marche est :

$$l = n'_c \int k'_1 dy - n'_c \int k'_2 dy \quad \text{intégré de } -\frac{L}{2} \text{ à } \frac{L}{2}$$

On calcule :

$$l = n'_c \int (k'_1 - k'_2) dy = n'_c \int (k_1 - k_2) dy - n'_c c''_{x2}(a) \int \alpha^2 y^2 dy$$

l'erreur absolue introduite sur la différence de marche, dl , a pour expression

$$dl = \frac{n'_c c''_{x2}(a) \alpha^2 L^3}{l^2}$$

Avec $c''_{x2}(a) = \frac{c_0}{a^2 \sqrt{2} \pi} u^3 e^{\frac{-u^2}{2}}$ maximal pour $u = 1,72$, valeur qui figure dans

l'intervalle de u utilisé ($\infty > u > 0,675$)

$$c''_{x2}(a)_{\text{maxi}} = 0,462 \frac{c_0}{a^2}$$

d'où l'expression $dl = 0,04 \frac{c_o n'_c \alpha^2 L^3}{a^2}$

Pour rendre l'erreur relative sur une pseudo-période T , correspondant à une variation de $l = 0,436 \mu$, inférieure à $2 \cdot 10^{-3}$, il importe de réduire $\frac{\alpha}{a}$ à moins de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$.

2/ Dispositif (fig. 22)

L'optique de sortie repose sur un socle réglable au moyen de deux vis verticales, indépendantes, de pas 1,5 et 3 ; les écrous sont munis de tambours gradués en 100 divisions sur un diamètre de 63 ; les axes de vis sont à une distance de 200.

Une division donne une variation d'angle α de $7,5 \cdot 10^{-4}$.

3/ Réglage

On mesure l'angle α existant au moyen de la même fente que celle utilisée dans la mesure de la distance $2a$; l'équerre portant la fente présente des surfaces de référence SR1 et SR2 identiques à celles de la cellule, et peut être bridée en deux positions différentes le long de l'axe :

l'une au centre, l'autre à 15 vers l'entrée.

Quatre pointés successifs, deux sur chaque rayon, donnent en plus de deux valeurs de $2a$, deux valeurs de α , conformément au tableau ci-dessous :

	Pointés 15 mm à gauche	Pointés au centre	Moyennes
Pinceau supérieur	1 831 μ	1 838 μ	
Pinceau inférieur	4 087 μ	4 098 μ	
2a	2 256 μ	2 260 μ	
a	1 128 μ	1 130 μ	1 129 $\mu \pm 1 \mu$
α	4,7.10 ⁻⁴ 7,3.10 ⁻⁴		6.10 ⁻⁴

b) Erreur de parallélisme en fonctionnement

Dans les cuves règne un gradient d'indice vertical de module

$$n'_x = n'_c c'_x$$

qui a pour effet d'incurver les rayons vers le bas ; il résulte (fig. 20) :

- une variation des trajets optiques des rayons 1 et 2 à l'extérieur de la cellule, et dans le miroir M_1 ,

- une déformation des rayons 1 et 2 au sein des cuves et leurs déplacement dans les zones où la concentration diffère de k_1 et k_2 ,

- une modification générale de l'épure optique qui n'est plus conforme aux conditions d'emploi des miroirs parallèles et perd sa symétrie.

Il importe de chiffrer le phénomène pour en tirer toutes les conséquences.

1/ Expression de α (t)

Soit $x(y)$ l'équation d'un rayon ; $x(y)$ vérifie l'équation différentielle :

$$\frac{(1 + x'^2)^{3/2}}{x''} = \frac{n}{n' x}$$

Pour les faibles valeurs de x' on peut écrire :

$$x'' = \frac{n' x}{n} \quad \text{avec} \quad n'_x = n'_c c'_x$$

en admettant que c'_x est indépendant de y le long d'un rayon, on obtient directement l'angle de déviation totale α

$$\alpha = - \frac{n'_c c'_x L}{n} \frac{-u^2}{2}$$

$$\text{avec} \quad c'_x = \frac{-c_0}{a} \frac{u^2 e}{\sqrt{2} \pi}$$

dont le maximum est $-0.242 \frac{c_0}{a}$ pour $u = 1$ (fig. 8)

Avec les valeurs pratiques suivantes :

$$L = 36 \quad a = 1,1 \quad n = 1,327 \quad n'_c = 0,145 \quad c_0 = 10^{-3}$$

On trouve α maximal $= 0,9 \cdot 10^{-3}$.

2/ Variation des longueurs optiques à l'intérieur de la cellule

On assimile les rayons à des arcs de cercles de grand diamètre, ou de paraboles normales à la cellule en prenant comme axe de coordonnées l'axe de la parabole, et sa tangente au sommet ; en appelant les coordonnées d'un point y et dx on trouve à l'entrée de la cellule :

$$y = L \quad dx = \frac{-\alpha L}{2}$$

$$\text{et au point courant } y \quad dx = \frac{-\alpha y^2}{2 L}$$

La différence de marche entre les rayons se calcule en introduisant les concentrations k'_1 et k'_2 aux points d'abscisse y :

$$l = \int_0^L n'_c (k'_1 - k'_2) dy$$

avec $k'_1 = k_1 + c'_x(a) dx - c''_{x^2}(a) \frac{dx^2}{2}$ autour de $x = -a$

$k'_2 = k_2 + c'_x(a) dx + c''_{x^2}(a) \frac{dx^2}{2}$ autour de $x = a$

d'où $l = \int_0^L n'_c (k_1 - k_2) dy - \int_0^L n'_c c''_{x^2}(a) dx^2 dy$

L'erreur absolue sur la différence de marche a pour expression :

$$dl = n'_c c''_{x^2}(a) \int_0^L dx^2 dy = n'_c c''_{x^2}(a) \int_0^L \frac{\alpha^2 y^4}{4 L^2} dy = \frac{\alpha^2 n'_c c''_{x^2} L^3}{20}$$

remarquant que $\alpha = \frac{n'_c}{n} c'_x L$

il vient $dl = \frac{n'^3 c'^2 c'' L^5}{20 n^2}$

expression dans laquelle $c'_x = -c_o (2Dt)^{-1/2} (2\pi)^{-1/2} e^{-u^2/2} = -c_o (2Dt)^{-1/2} Y(u)$

$$c''_{x^2} = c_o (2Dt)^{-1} Y'$$

ce qui donne $dl = \frac{n'^3 L^5 c_o^3}{20 n^2 a^4} (2Dt)^{-2} Y^2 Y'$

La valeur maximale s'établit pour $u^2 = \frac{4}{3}$

Cette valeur est dans l'intervalle utilisé $\infty > u > 0,675$.

Le calcul donne avec les mêmes données que précédemment :

$$dl = \frac{n'^3 c_o^3}{20 n^2} \frac{L^5}{a^4} u^2 Y'^3 = 0,065 \text{ nm}$$

valeur tout à fait négligeable devant la longueur d'onde utilisée.

3/ Variation des trajets optiques extérieurement à la cellule

- Les courbures des rayons sont, en fait, inégales : le rayon supérieur traverse systématiquement un milieu où le paramètre de la diffusion $\propto (2Dt)^{-1/2}$ est inférieur à celui de la zone explorée par l'autre rayon.

Les rayons émergents du miroir d'entrée M_1 ne sont pas parallèles et ne peuvent pas provenir d'un rayon unique de la source.

- On peut néanmoins admettre un parallélisme approché, conservant la distance $2a$ et considérer que le miroir M_1 a tourné de l'angle α par rapport à la direction primitive de l'axe optique (30), la différence de marche l entre les rayons 1 et 2 s'écrit :

$$l = \frac{2bn}{\cos r} - 2b \operatorname{tg} \sin i = 2b (n^2 - \sin^2 i)^{1/2}$$

en différenciant $dl = -b \sin 2i (n^2 - \sin^2 i)^{-1/2} di$

qui donne numériquement avec $b = 5$, $i = 21^\circ$, $n = 1,5$, $di = 0,9 \cdot 10^{-3}$:

$$dl = 2,1 \mu \quad \text{soit 5 franges}$$

Ce serait plus que la différence de marche due à la diffusion pendant la même période (3,6 franges).

- En calculant la variation de $2a$ corrélative à celle de i l'expression

$$d(2a) = \frac{2b}{n} \left(\frac{\cos^2 i}{\cos^3 r} - \frac{\sin^2 i}{\cos r} \right) di \quad \text{donne numériquement } d(2a) = 5 \mu, \text{ ce qui est contra-}$$

dictoire avec l'hypothèse préalable $2a = \text{constante}$.

4/ Conclusion

Il ne faut donc pas espérer d'une étude géométrique fouillée une évaluation sérieuse de l'erreur commise. C'est seulement l'expérimentation qui peut permettre de juger si le dépouillement du début d'un interférogramme est ou non légitime.

Nous retiendrons seulement que :

- si les valeurs de D fournies par les premiers points semblent excessives la courbure des rayons a pu contribuer à augmenter la différence de marche pendant cette période, donnant toutes les apparences d'une diffusion plus rapide.

- l'épure optique théorique sera mieux conservée si l'axe optique de sortie est rendu mobile, symétriquement à l'axe d'entrée, afin de répartir les écarts angulaires également de part et d'autre de la cellule.

c) Correcteur de courbure (fig. 22)

- Principe (fig. 21)

C'est un appareil conçu pour "balancer" les pinces interférents autour de leur position initiale, pendant toute la durée des mesures, l'optique de sortie est fixée sur un socle qui pivote en bloc autour d'un axe horizontal O selon la loi du temps :

$$\frac{1}{2} \alpha(t)$$

- Articulation

Le choix de l'axe d'articulation assure la position optimale des rayons incurvés par rapport à leur situation initiale (fig. 21). On détermine cette position en utilisant les propriétés suivantes relatives aux arcs de cercle de grand rayon.

- le centre de gravité est au tiers de la flèche correspondante,
- l'intersection des tangentes extrêmes, le sommet de l'arc, et le milieu de la corde, sont trois points équidistants.

Si donc le point d'articulation O est placé au sixième de la longueur de la cellule, le centre de gravité de chaque rayon demeure sensiblement fixe.

La réalisation de cette articulation est impossible par les moyens classiques et nous avons résolu la difficulté en supportant l'optique de sortie au moyen de deux vis verticales V_1 et V_2 avec :

$$IV_1 = V_1 V_2 = 200 \quad (\text{fig. 22})$$

les pas correspondants p_1 et p_2 vérifient la relation

$$p_1 = 0,5 p_2 \quad (p_1 = 1,5 \quad p_2 = 3)$$

Les vis rectifiées, sont entraînées par deux engrenages identiques E'_1 et E'_2 (diamètre primitif 50), accouplés à la même crémaillère R guidée sans jeux radiaux au moyen de trois douilles à aiguilles ; une translation de R entraîne des déplacements verticaux v_1 et v_2 tels que :

$$v_2 = 2 v_1$$

de sorte que l'axe optique de sortie tourne autour du point fixe prévu.

Remarquons que les axes des écrous conservent une direction verticale et une distance constante, alors que le support s'incline ; pour éviter tout arc-boutement, on a ajusté chaque écrou dans une noix articulée au support (ceci permet le réglage initial de l'axe optique).

La variation de distance due à α a pour expression

$$V_1 V_2 \frac{\alpha^2}{2}$$

ce qui avec $V_1 V_2 = 200$, $\alpha = 10^{-3}$ donne un écart de $0,2 \mu$ parfaitement compatible avec les jeux des tenons, ajustés 8 H7h6

$$8 \text{ H7} = 8 + \frac{15}{0} \mu$$

$$8 \text{ h6} = 8 - \frac{0}{9} \mu$$

- Loi cinématique approchée

La réalisation exacte de la loi $\alpha(t)$ dans l'intervalle $\infty > X > 0,675$ auquel se limite une expérience de diffusion, exigerait l'emploi d'une came reproductrice ; comme il s'agit ici d'une manoeuvre de correction, nous avons sacrifié la précision au bénéfice d'une plus grande simplicité de construction.

Nous utilisons un système bielle manivelle à bielle courte dont le diagramme des espaces est très proche de la courbe $\alpha(t)$; les dimensions suivantes :

r rayon de manivelle réglage de 0 à 36

l = longueur de bielle : 52

fournissent une amplitude de correction possible :

$$\alpha_m = 4,6 \cdot 10^{-3}$$

On règle le rayon de manivelle selon la valeur prévue pour l'angle α_m .

- Vitesse de correction

La correction de courbure requiert un ajustement convenable de la vitesse de rotation du plateau manivelle, selon le coefficient de diffusion de l'expérience ; ce dernier peut être déjà connu pour des températures voisines sinon une expérience préliminaire en fournit un ordre de grandeur.

$$\alpha_m \text{ correspond à } X = a (2 Dt)^{-1/2} = 1$$

Cette relation permet de calculer la durée impartie à un demi-tour de manivelle.

Une boîte de vitesse à pignons interchangeable composée de deux trains d'engrenages successifs, est attelée à un motoréducteur asynchrone ; elle fournit 48 vitesses échelonnées. Une table donne directement, échelonnées de 1 à $40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, les 48 valeurs de D correspondantes.

VI - STABILITE THERMIQUE

a) Importance d'une bonne stabilité thermique

Quelle que soit la température que l'on s'est fixée pour une expérience de diffusion, sa constance est indispensable pour que le phénomène se déroule correctement ; un gradient thermique au sein des cuves a pour effet principal de mettre en mouvement les zones fluides de masses volumiques différentes (1) faisant varier la concentration le long d'un pinceau lumineux ; le phénomène s'observe dès qu'on fait varier la température de l'enceinte, par exemple entre deux mesures à températures différentes, l'enregistrement des différences de marche restant branché.

On considère en général que la thermostation doit être poussée au dessous de 2.10^{-2} °C entre deux points de la cellule, mais il faut souligner que la température propre de l'expérience doit être prise en considération :

. à basse température, la viscosité des solutions augmente, ainsi que la durée d'observation, mais les risques de fluctuation thermique de l'enceinte augmentent également,

. à haute température, ce facteur joue beaucoup moins.

b) Constitution du thermostat (fig. 23)

1/ Enceinte calorifugée

La forme générale prismatique facilite la construction en éléments démontables, ce qui réduit l'encombrement selon l'axe optique ; on a utilisé la tôle de 1 en Adx, la laine de verre en épaisseur de 25 à 40, et des entretoises en afcodur. Le panneau avant constitue la porte, et une large fenêtre circulaire permet la surveillance de l'appareillage en cours d'expérience.

2/ Le générateur thermique

C'est un groupe SECASI délivrant un débit de fluide thermostaté entre - 45°C et 100°C, à $\pm 0,02$ °C, la pompe de circulation est du type centrifuge. On peut envisager une bonne régulation de l'enceinte, et de la cellule, tant que la température des locaux demeure stable ; la vitesse de mise en température sera fonction des pertes de charge du circuit.

3/ L'échangeur thermique

Il constitue la partie essentielle du thermostat car il faut réduire au minimum les gradients locaux de température et assurer la mise en température rapide de la cellule.

On a constitué trois radiateurs à ailettes comprenant chacun deux collecteurs verticaux de grand diamètre (18-20) huit tubes transversaux de 6-8 garnis d'ailettes verticales ; ces dernières sont en cuivre et offrent une surface d'échange de $2,6 \text{ m}^2$; sous un encombrement modéré l'appareil maintient le bain d'air à une température très peu différente de celle du fluide calorifère, l'échange thermique avec la cellule s'effectue alors dans les conditions optimales.

La mise en parallèle des tubes réduit les pertes de charge, assure un grand débit de fluide et maintient sa température à une moyenne élevée

Deux ventilateurs indépendants, en brassant l'air du thermostat, accroissent le coefficient d'échange avec la cellule.

4/ Mesure de la température

Un thermomètre de précision donne la température de l'enceinte thermostatée égale à la température de la cellule, en régime permanent.

On suit la mise en température générale de la cellule au moyen d'un couple thermoélectrique placé au voisinage de la paroi extérieure, l'autre jonction immergée dans une masse d'huile à la température ambiante.

Un second couple différentiel mesure l'écart de température entre un point extérieur de la cellule et un point voisin de la surface SR2 : c'est là que le bain d'air est le moins efficace contre les fuites thermiques en direction de la semelle de l'interféromètre.

c) Liaison du banc d'optique

Nous avons recherché pour cet appareillage le maximum de précision dans l'alignement du support de cellule avec le support-correcteur de l'optique de sortie ; il est donc indispensable de relier rigidement la partie du support de cellule intérieure au thermostat avec le socle coulissant sur le banc d'optique.

Un tube métallique mince de diamètres 44 et 45, rempli d'alumine, est soudo-brasé à deux brides épaisses et traverse l'enceinte calorifugée.

La fuite thermique a été calculée pour une différence de température de 50°C , sur une longueur de 40, en prenant pour le métal une conductibilité de $0,5 \text{ w}/^\circ\text{C.cm}$.

On trouve 8,5 w.

La rigidité de la section tubulaire s'évalue en calculant le moment de flexion susceptible de faire apparaître un angle de 10^{-4} entre les sections extrêmes.

On trouve 20 j

ce qui garantit une bonne stabilité.

d) Commandes extérieures

Un certain nombre de manoeuvres doivent être possibles de l'extérieur.

- . déplacer verticalement le support de cellule
- . régler le miroir M_2
- . ouvrir ou fermer les alimentations 1 et 2
- . ouvrir ou fermer les deux échappements
- . commander les pompes.

Les axes à manoeuvrer portent un carré d'entraînement de 4 x 4, sur laquelle s'adapte une tige amovible en Afcodur munie de l'embout femelle convenable ; ces tiges traversent la paroi calorifique à travers une douille isolante ajustée.

e) Dilatations

La température normale de l'appareil et des solutions est celle de l'ambiance, 20°C à 25°C ; après remplissage des réservoirs et mise en température apparaissent des dilatations :

La dilatation des fluides est sans inconvénient pour les réservoirs qui communiquent avec l'atmosphère par le saturateur ; pour les cuves, il faut permettre une certaine expansion en laissant une des fentes communiquer avec la chambre d'aspiration ; ce phénomène concerne environ 4 ml de fluide, au coefficient de dilatation cubique de 10^{-3} en moyenne ; pour une différence de température de 50°C, 0,2 ml doivent être transvasés.

Remarquons que la dilatation de la cellule est loin de compenser celle du fluide ; avec les mêmes données que précédemment, on trouve seulement 7 mm³.

Variation de la hauteur d'axe

On pourrait mesurer directement à la température de l'expérience les distances qui interviennent dans le réglage vertical de la cellule, mais, aux basses températures, chaque ouverture de l'enceinte entraîne de la condensation et même du givrage.

Les variations de hauteur sont aisément calculables à l'avance et nous avons vérifié que les allongements sont proportionnels aux différences de température : $2 \mu / ^\circ\text{C}$.

f) Contraintes thermiques

L'étanchéité entre le corps et les fenêtres de la cellule est basée sur la seule planéité des surfaces et la permanence d'une pression de contact élevée.

On a évité ainsi le graissage préalable et la pollution éventuelle des solutions, l'accrochage des bulles d'air lors du remplissage, la perturbation des trajets optiques ; on évite également l'usage de joints qui compliquent l'usinage.

La pression de contact est créée par 8 vis de 6 en acier NSMC (coefficient de dilatation 16.10^{-6} , module d'YOUNG $19\,600\text{ daN/mm}^2$), agissant sur des brides très rigides à la flexion, séparées des glaces par des joints en téflon ; le corps de cellule est en acier F 17 (coefficient de dilatation $11,3.10^{-6}$, module d'YOUNG $19\,600\text{ daN/mm}^2$) ; une différence de température de 50°C entraîne une variation de la force de serrage de :

$$800\text{ daN}$$

On dispose sur chaque tête de vis une paire de rondelles BELLEVILLE opposées, de flexibilité

$$1\text{ }\mu\text{ / daN par rondelle autour de }200\text{ daN}$$

la longueur des tiges variant de $14\text{ }\mu$, cette disposition réduit les variations de serrage à des valeurs acceptables, tout en rendant la manoeuvre de blocage plus précise.

Nous n'avons constaté aucune fuite entre -35°C et $+65^\circ\text{C}$ ni de variation appréciable des couples de serrage.

g) Essais du thermostat

1/ Mise en température générale

On a réglé le thermomètre à contact du groupe générateur à 28°C au dessus de l'ambiance et relevé la température de la cellule au cours du temps ; après que le bain d'air soit devenu isotherme la constante de temps de la cellule vis-à-vis de l'extérieur est seule à intervenir.

$$\text{On trouve : } T = 32\text{ mn}$$

Le régime définitif à 1 % demandera environ 2,5 h.

2/ Ecarts de température dans la cellule

On observe une valeur inférieure à $1/40^\circ\text{C}$ au bout de 3 h ce qui assure pour la partie centrale de la cellule, une homogénéité de température encore supérieure.

h) Condensation et givrage aux basses températures

C'est l'inconvénient principal des mesures optiques aux basses températures.

1/ A l'extérieur de l'enceinte :

Les condensations apparaissent sur les fenêtres ménagées dans les parois latérales, l'épaisseur des lames à faces parallèles étant de 5 seulement.

Selon un procédé utilisé par MANGE ⁽⁴⁵⁾ nous réalisons un rideau d'air sec à très faible débit : un tube coudé à l'extrémité aplatie pour ne pas masquer le flux lumineux débouche contre la fenêtre ; il est alimenté par un générateur à air comprimé, à travers un détendeur, un filtre deshuileur, et un réservoir à desséchant ; le débit, extrêmement faible, $5 \text{ cm}^3/\text{s}$, suffit à repousser l'humidité atmosphérique.

Nous n'avons noté aucune perturbation d'indice sur le trajet des pinceaux.

2/ Sur l'échangeur :

Le givrage abaisserait le coefficient d'échange avec le bain d'air, au cours d'une descente de température ; on dessèche l'air au moyen de deux lits de tamis moléculaire placés au voisinage des ventilateurs et on scelle la porte du thermostat.

3/ L'interféromètre et la cellule

Ils givrent au cours d'une remontée en température, lorsque les tamis ressentent leur humidité et que les radiateurs sont réchauffés par la circulation.

On a prévu un chauffage auxiliaire qui permet de remonter la température de l'enceinte tout en conservant l'échangeur à température aussi basse que celle des appareillages à protéger.

CHAPITRE V

MESURE DE COEFFICIENTS DE DIFFUSION

I - PROTOCOLE DES MESURES

a) Choix des concentrations

Notre appareil est adapté aux faibles échelons de concentration

$$c_o = c_1 - c_2.$$

On adopte en général $c_o = 10^{-3}$ g/ml

La connaissance de n'_c est fournie par la littérature, ou par la mesure directe au réfractomètre ; on obtient le nombre de franges total N , dont la moitié environ suffit au dépouillement.

La concentration nominale de l'expérience est prise égale à la moyenne de c_1 et c_2 .

$$c_m = \frac{1}{2} (c_1 + c_2)$$

dans les cas particuliers où on diffuse dans le solvant pur

$$c_2 = 0$$

$$c_m = \frac{1}{2} c_o = 5 \cdot 10^{-4}$$

b) Mesure des concentrations

On se réfère à la température de 20°C pour évaluer les volumes de liquide dans une fiole jaugée de 100 ml.

Les masses sont mesurées à la balance automatique à 0,1 mg près.

L'erreur relative sur la mesure de c avoisine $2 \cdot 10^{-3}$; soulignons que la précision sur la concentration moyenne n'engage en rien l'erreur finale sur la mesure de D .

Il est essentiel d'homogénéiser les solutions, par agitation répétée, et en laissant reposer au moins une demi-journée.

c) Préparation de la cellule

Les parties en contact avec les solutions sont soigneusement lavées au solvant, et séchées ; les tentes sont vérifiées à vue, et éventuellement débouchées au moyen d'une feuille de chrome d'épaisseur 18μ .

Après montage des glaces, les chambres d'aspiration sont remplies de solvant, et l'air entre pistons et fentes éliminé.

Le réservoir 1 est alors rempli de la solution 2 puis mis en communication avec la cuve inférieure ; la forme incurvée de la cuve supérieure et ses trois orifices favorisent la purge de l'air.

On siphonne les deux réservoirs et on les remplit successivement des solutions convenables.

d) Préparation de l'interféromètre

Les réglages demeurent remarquablement fidèles entre plusieurs séries de mesures mais les vérifications sont assez rapides pour être fréquemment effectuées.

- Parallélisme des miroirs

On règle l'optique d'entrée en lumière parallèle, et on remplace l'optique de sortie par une lunette réglée sur l'infini.

Le miroir M_2 est manoeuvré jusqu'à apparition de franges horizontales, et on retient le calage donnant la hauteur maximale ; si ces franges sont un peu inclinées on règle les vis des supports de miroir.

- Axe optique de sortie et mesure de a

La source S et la fente F_2 sont maintenant conjuguées et on alimente l'enregistrement ; la fente de contrôle, montée sur son équerre réglable, donne deux pointés sur chaque pinceau, à 15 mm l'un de l'autre ; on effectue la correction d'inclinaison initiale au moyen des écrous gradués, E_1 et E_2 .

On calcule également une valeur moyenne de $2a$, l'erreur relative sur a^2 n'excède pas 10^{-3} .

- Support de cellule

Connaissant la position du rayon inférieur (par exemple), la valeur de a , les constantes de la fente de contrôle et de la cellule, ainsi que la température choisie pour l'expérience, on place la surface SR_1 du support en position correcte.

e) Mise en place de la cellule

Après bridage sur le support, on met en place le correcteur de flexion élastique, les commandes des réservoirs, des fentes, de la pompe, et du support de cellule.

On introduit le thermocouple de contrôle ; dans le cas d'un solvant volatil, le saturateur est connecté aux réservoirs ; pour les basses températures on dispose les bacs de desséchant et on scelle la porte du thermostat.

f) Thermostation

Le générateur thermique est mis en route, ainsi que les ventilateurs, la durée impartie à la thermostation est fonction directe de l'écart de température à réaliser, et des risques de courants de convection au sein des cuves ; les robinets de pompes demeurent ouverts le temps nécessaire à une expansion correcte.

g) Affinage du plan de séparation

On réalise simultanément :

- l'ouverture des robinets des réservoirs et des robinets des fentes,
- la mise en route du moteur de soutirage.

L'enregistrement est également déclenché, pour suivre l'élimination des fluides mélangés dans les cuves et leur séparation progressive ; on traduit ce processus par le coefficient de vidange

$$g = \frac{\text{volume écoulé}}{\text{volume des cuves}}$$

normalement $g = 4$ à 6 pour un premier affinage

$g = 2$ pour une manipulation "doublée".

Il est souvent possible de suivre la progression de l'affinage en comptant les franges enregistrées.

h) Diffusion et enregistrement (fig. 24)

On effectue simultanément :

- la fermeture des quatre robinets,
- le départ de l'enregistreur et du correcteur de courbure.

On vérifie que la différence de marche varie au début très lentement, sans discontinuité, ce qui garantit l'immobilité du plan de séparation au temps zéro.

Puis la pseudo-période de l'enregistrement, après un minimum, croît progressivement ; on arrête le correcteur à l'angle maximal et on poursuit l'enregistrement jusqu'à la moitié environ du nombre de franges N.

i) Dépouillement de l'interférogramme et calcul de D (fig. 25)

On détermine graphiquement les extrêmes et les racines de l'interférogramme, puis, les valeurs $T(t)$; un tableau groupe les valeurs de t , T , $y = \log t^{3/2} T^{-1}$, $x = t^{-1}$; le diagramme $y(x)$ est rectiligne si le système soluté-solvant est monodispersé

$$y = -px + q$$

$$\text{avec} \quad p = \frac{a^2}{4D} \log e \quad q = \frac{aN}{2} (\pi D)^{-1/2}$$

on déduit la valeur du coefficient de diffusion D et le nombre de franges N correspondant à la concentration c_0 choisie.

La précision sur D est celle du tracé de la droite, l'erreur relative sur p excédant rarement 5.10^{-3} .

II - RESULTATS DES MESURES

a) Etalonnage de la méthode

La diffusion de l'urée dans l'eau satisfait aux lois de FICK pour des valeurs élevées de l'échelon de concentration initial aussi a-t-elle fait l'objet de travaux nombreux ; le coefficient de diffusion de l'urée dans l'eau est déterminé à 27,1°C pour une concentration moyenne de 0,5 g/l.

TABLEAU I

$D.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	$t^\circ\text{C}$	Références
12,18	20	DAUNE (12)
13,88	25	GOSTING & AKELEY (48)
13,9	25	LECLERCQ (49)
14,65	27,1	expérimental

La valeur de D corrigée du facteur température est en bon accord avec celle des auteurs cités.

b) Diffusion de divers couples soluté-solvant

Afin d'étudier les possibilités de l'appareil on choisit deux solvants, le méthanol et l'eau, qui permettent des mesures aux basses et hautes températures.

1/ Diffusion dans l'eau (fig. 26 et 27)

Le coefficient de diffusion de l'urée dans l'eau pour $c_m = 0,5$ g/l est déterminé entre 5°C et 61°C, les valeurs obtenues, les énergies d'activation de diffusion de l'urée, ΔE_D (urée) et d'autodiffusion de l'eau ΔE_D (eau) (50), figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

t°C	D (urée).10 ⁻⁶ cm ² /s	ΔE_D (urée) kcal/mole	ΔE_D (eau) kcal/mole
5			4,51
5,2	7,8	4,88	
25			3,87
27,1	14,65	3,97	
40,9	19,4	3,83	
41			3,55
60			3,35
61,2	28,1	3,72	

On constate que pour toutes les températures

$$\Delta E_D \text{ (urée)} > \Delta E_D \text{ (eau)} \quad (\text{fig. 27})$$

ce qui s'explique par la plus grande dimension des molécules d'urée, qui demandent, pour diffuser, un "trou moléculaire" plus grand, donc une énergie d'activation supérieure comme l'a signalé TAYLOR (51).

De plus, ΔE_D (urée) augmente de la même manière que ΔE_D (eau), le rapport $\frac{\Delta E_D \text{ (urée)}}{\Delta E_D \text{ (eau)}}$ variant peu quand la température diminue ; un phénomène analogue a été constaté (51) dans le cas du mannitol dans l'eau ; ceci est dû à un changement de structure de l'eau dans ce domaine de température.

2/ Diffusion dans le méthanol

- Cas du chloroforme (fig. 28 et 29)

Le coefficient de diffusion du chloroforme D (CHCl_3) pour la concentration $c_m = 0,5 \text{ g/l}$ est déterminé entre $-26,7^\circ\text{C}$ et $48,5^\circ\text{C}$.

Les valeurs obtenues ainsi que les énergies d'activation de diffusion ΔE_D (CHCl_3), d'écoulement visqueux du méthanol ΔE_v (CH_3OH) et d'auto-diffusion du méthanol (50) ΔE_D (CH_3OH), sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III

$t^\circ\text{C}$	chloroforme		méthanol	
	$D \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\Delta E_D \text{ kcal/mole}$	$\Delta E_v \text{ kcal/mole}$	$\Delta E_D \text{ kcal/mole}$
- 26,7	8,7	2,96	2,44	
- 11,7	12,4	2,87	2,42	
15	20,7	2,65	2,4	
20				2,75
30			2,33	2,79
35,6	27,9	2,44	2,3	
48,5	32,75	2,42	2,3	

La valeur de D à 15°C est égale à celle donnée par WILKE (52) dont la solution avait toutefois une concentration moyenne supérieure.

Nous constatons que $\Delta E_D(\text{CHCl}_3) < \Delta E_D(\text{CH}_3\text{OH})$ bien que les molécules de chloroforme soient plus grosses que celles de méthanol ; ce fait s'observe pour de nombreux couples soluté-solvant (44-53) ; par ailleurs ΔE_D augmente quand

la température décroît, toutefois le rapport $\frac{\Delta E_D(\text{CHCl}_3)}{\Delta E_v(\text{CH}_3\text{OH})}$ ne varie que de 1,05

à 1,2 ce qui n'autorise aucune hypothèse quant au comportement du chloroforme seul, entre 48°C et -26°C .

- Cas de l'isomère γ de l'hexachlorocyclohexane (ou lindane)

Le coefficient de diffusion du lindane dans le méthanol pour la concentration $c_m = 0,5 \text{ g/l}$, est déterminé entre $-34,2^\circ\text{C}$ et $53,7^\circ\text{C}$.

Les valeurs obtenues ainsi que les énergies d'activation de diffusion du lindane ΔE (lindane), d'écoulement visqueux et d'autodiffusion du méthanol, ΔE_v (méthanol), et ΔE_D (méthanol), figurent au tableau IV.

TABLEAU IV

t°C	D (lindane). 10 ⁻⁶ $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$		ΔE_D (lindane) $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$	ΔE_v (méthanol) $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$		ΔE_D (méthanol) $\frac{\text{kcal}}{\text{mole}}$
	exp.	(45)	calc.	(45)	(54)	(50)
- 34,2	2,7		5,47			
- 27,2	3,7				2,49	
- 21	4,8		4,74			
- 14,4	6,2					
- 7,7	7,6		4,15		2,49	
0,5	9,4		3,54			
3,4		8,6				
5,8	10,5		3,15		2,44	
9,5	11,3					
12,8		11,1		2,5		
17		12,2				
19,7		12,8				
21	13,9		2,87	2,4		2,75
25,5		14,3			(50)	
26	15,1					
29		15,4		2,4	2,33	2,79
31,1	16,5		2,77			
34,2		16,6				
34,9	17,5					
38,9	18,4					
39		18,2		2,3		
43,2		19,4				
44	19,8					
48,8		21				
49	21,2			2,3		
53,7	22,5		2,74			

Nos résultats, une fois corrigés de l'influence de la viscosité, concordent avec ceux de MANGE ⁽⁴⁵⁾ qui a déterminé D (lindane) entre 3°C et 48°C pour des concentrations moyennes de 0,5 %. (fig. 30 et 31).

Nous constatons que ΔE_D (lindane) < ΔE_D (méthanol) pour les mêmes températures bien que les molécules de lindane soient plus grosses que les molécules de méthanol ; la littérature signale le fait pour d'autres systèmes ⁽⁴⁴⁻⁵³⁾.

On constate également que ΔE_D (méthanol) > ΔE_v (méthanol), conformément à la relation générale connue pour les liquides constitués de petites molécules.

$$\Delta E_D = \Delta E_v + RT$$

Aux basses températures, la valeur de ΔE_D (lindane) augmente, tout en restant inférieure à la valeur correspondante trouvée par MANGE (45) qui opérait à une concentration moyenne dix fois supérieure : 0,5 % contre 0,05 % dans nos travaux), ce qui met en évidence l'effet de la concentration (fig. 32).

Nous trouvons de plus que le rapport $r = \frac{\Delta E_D}{\Delta E_V}$ augmente du simple au double quand la température varie de 30°C à - 35°C ; l'hypothèse émise par MANGE (45), d'une association des molécules de soluté aux basses températures mériterait d'être prise en considération, ce phénomène étant néanmoins retardé dans notre cas par la faible concentration moyenne utilisée.

CONCLUSION

Nous sommes parvenus à mesurer des coefficients de diffusion de translation dans une gamme de température étendue de -35°C à 61°C , non limitative, au moyen d'un appareillage unique, adapté aux exigences de la diffusion différentielle ($c_0 = 10^{-3}$ g/ml). Les mesures sont abrégées par une mise en température rapide, et l'utilisation de l'interférogramme de SCHEIBLING dans sa totalité.

- La cellule, métallique, à triple alimentation et à double fente d'aspiration ne donne aucune erreur de temps zéro appréciable ; on utilise des pompes volumétriques pour suivre l'affinage du plan de séparation des solutions, déceler à temps les anomalies de fonctionnement et limiter le balayage aux volumes strictement nécessaires ; le volume important des réservoirs permet de réaliser couramment trois mesures doublées à des températures différentes.

- Le plan de référence de la cellule est matérialisé, ce qui évite toute erreur de centrage par rapport à l'interféromètre ; ce dernier, du type à miroirs de JAMIN, utilise une source à incandescence ordinaire et fournit des interférogrammes précis. Un correcteur automatique déplace l'axe optique au cours de la diffusion permettant d'élargir vers le temps zéro la zone utilisable des interférogrammes ; on dispose ainsi de suffisamment de points expérimentaux malgré les faibles échelons de concentration que nous nous sommes imposés.

- Le thermostat à bain d'air et simple enceinte, sans chauffage d'appoint, donne toute satisfaction sur l'échelle de température utilisée.

Pour les trois couples de soluté-solvant utilisés, nos résultats sont en accord avec ceux de travaux antérieurs pour les températures correspondantes ; ils fournissent de plus des données nouvelles dans les basses et hautes températures.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - VAROQUI R., JACOB M., FREUND L., DAUNE M. : J. Chim. Phys., 19, 161, (1962)
- 2 - VAROQUI J. : J. Chim. Phys., 97, 772 (1962)
- 3 - FICK A. : Pogg. Ann., 94, 59, (1855)
- 4 - EINSTEIN A. : Ann. Phys., 17, 549, (1905)
- 5 - STOKES G.G. : Camb. Trans., 9, 8, (1851)
- 6 - EINSTEIN A. : Ann. Phys., 19, 371, (1906)
- 7 - GLASSTONE S., LAIDLER K.J., EYRING H. : The theory of rate process.
N.Y. and LONDON (1941)
- 8 - NERNST W. : Z. Phys. Chem., 2, 613, (1888)
- 9 - ONSAGER L., FUOSS R.M. : Phys. Rev., 37, 405, (1931)
38, 3 265, (1931)
- 10 - HARTLEY G.S., CRANK J. : Trans. Far. Soc., 45, 801, (1949)
- 11 - BOLTZMANN L. : Ann. Physik, 53, 959, (1894)
- 12 - DAUNE M., BENOIT H. : J. Chim. Phys., 51, 233, (1954)
- 13 - BUCKINGHAM E. : Phys. Rev., IV, 4, 345, (1914)
- 14 - STOKES R.H. : J. Am. Chem. Soc., 72, 763, (1950)
- 15 - SCHATZBERG J. : Polymer. Science, C 10, 87, (1965)
- 16 - DUCLAUX J., ZASEPA W., DOBRY A. : J. Chim. Phys., 67, 669, (1966)
- 17 - FÜRTH R. : Physik Z., 26, 719, (1925)
- 18 - FÜRTH R. : J. Sci. Instr., 22, 61, (1945)
- 19 - LAMM O. : Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, 10, n° 6, 20, (1937)
- 20 - LAMM O. : Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., B 17, 13, (1943)
- 21 - NEURATH H. : Science, 93, 431, (1941)
- 22 - NEURATH H. : Chem. Rev., 30, 357, (1942)
- 23 - CLAEISSON S. : Nature, 158, 834, (1946)
- 24 - ANTWEILER H.J. : Angew. Chem., 59, 33, (1947)
- 25 - ANTWEILER H.J. : Kolloid Z., 115, 130, (1949)

- 26 - LONGSWORTH L.G. : Rev. Sci. Instr., 21, 524, (1950)
- 27 - KAHN D.S., POLSON A. : J. Phys. and Colloid Chem., 51, 816 (1947)
- 28 - POLSON A. : Koloid Zs., 83, 172, (1938)
- 29 - COULSON C.A., COX J.T., OGSTON A.G., PHILPOT J. St. L. : Proc. Roy. Soc. (London), A 192, 382, (1948)
- 30 - DAUNE M., FREUND L., SCHEIBLING G. : J. Chim. Phys., 54, 924 (1957)
- 31 - KILLMANN E. : Chemie Ingenieur Technik, 4, 378, (1964)
- 32 - LAMM O. : Kolloid Z., 98, 45, (1942)
- 33 - LONGSWORTH L.G. : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 219, (1946)
- 34 - LONGSWORTH L.G. : J. Am. Chem. Soc., 74, 4 155, (1952)
- 35 - SVENSSON H. : Kolloid Z., 90, 141, (1940)
- 36 - NAGASAWA M., FUJITA H. : Journal Am. Chem. Soc., 86, 3 005, (1964)
- 37 - ANTWEILER H.J. : Microchem., 37, 561, (1951)
- 38 - ANTWEILER H.J. : Chem. Ing. Technik, 24, n° 5, 284 (1952)
- 39 - CALVET E. : C.R.A.S., 220, 597 (1945)
- 40 - CALVET E. : Revue d'optique, 29, 35, (1950)
- 41 - PHILPOT J. St. L., COOK G.H. : Research (London), 1, 234, (1948)
- 42 - SCHEIBLING G. : J. Phy. Rad., 11, 58, (1950)
- 43 - SCHEIBLING G. : J. Chim. Phys., 47, 688, (1950)
- 44 - VAROQUI R. : Thèse, Strasbourg (1961)
- 45 - MANGE M. : Thèse, Lyon (1955)
- 46 - RAYLEIGH Ld. : Nature, 95, (1915)
- 47 - JACOB M., FREUND L., DAUNE M. : J. Chim. Phys., 6, 521, (1961)
- 48 - GOSTING D.F., AKELEY L.J. : J. Am. Chem. Soc., 75, 5 685, (1953)
- 49 - LECLERCQ J. : Thèse, Lyon (1961)
- 50 - PARKINGTON J.R., HUDSON R.F., BAGNALL K.W. : J. Chim. Phys., 55, 77, (1958)
- 51 - TAYLOR H.S. : J. Chem. Phys., 6, 331, (1938)
- 52 - WILKE C.R. : Chem. Eng. Prog., 45, n° 3, 218, (1949)
- 53 - COHEN & BRUINS : Z. Phys. Chem., 103, 349, (1923)
- 54 - HODGMAN C.D. : Handbook of Chemistry and Physics.
Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 2 185, (1960)
- 55 - EYRING H., HIRSCHFELDER J. : J. Phys. Chem., 41, 49, (1937)
- 56 - EYRING H. : J. Chem. Phys., 4, 283, (1936)
- 57 - DAUNE M. : Thèse, Strasbourg (1958).

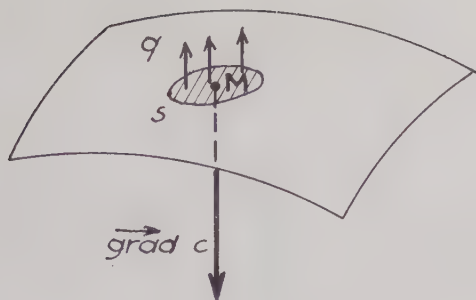


FIGURE 1 : Diffusion à travers une surface

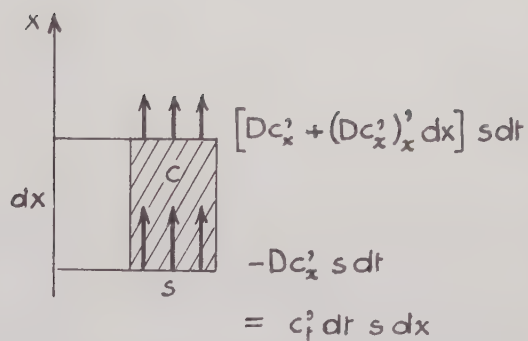


FIGURE 2 : Diffusion de translation

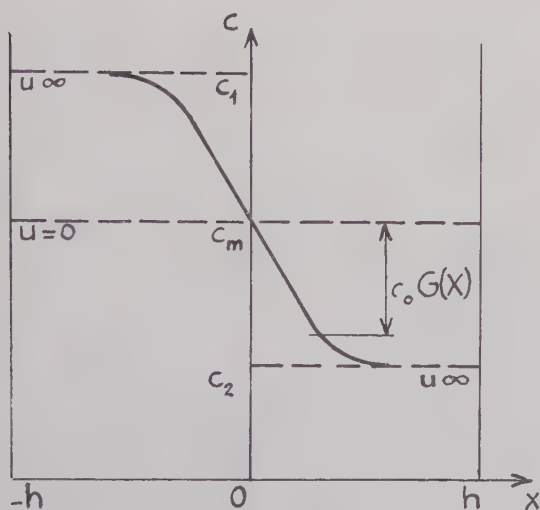


FIGURE 3 : Concentration $c(x)$ à l'instant t

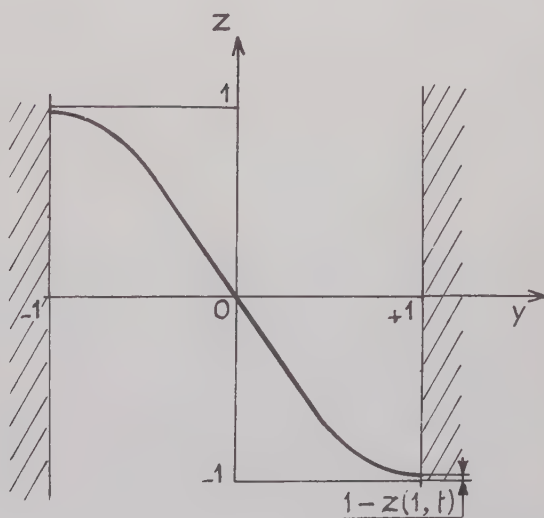


FIGURE 4 : Concentration réduite $z(y)$

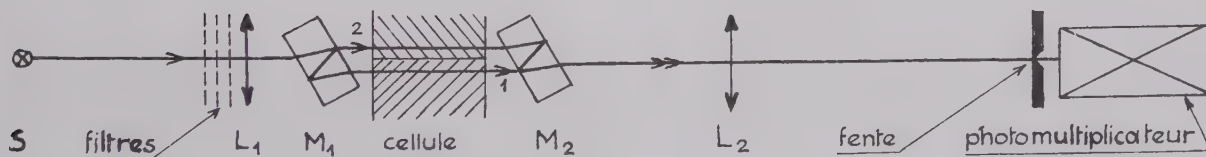


FIGURE 5 : Dispositif interférométrique de SCHEIBLING

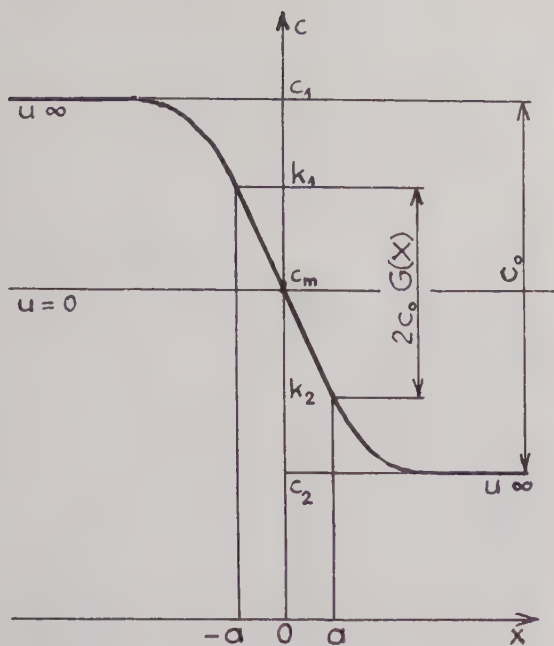


FIGURE 6 : Concentration $c(x)$ à l'instant t

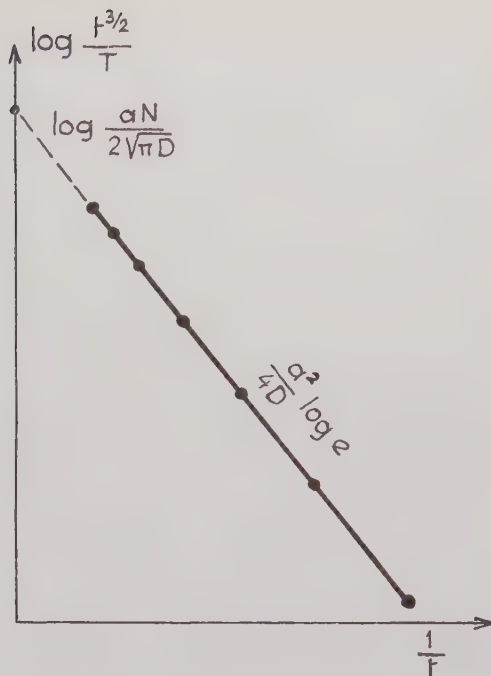


FIGURE 7 : Dépouillement d'un interférogamme

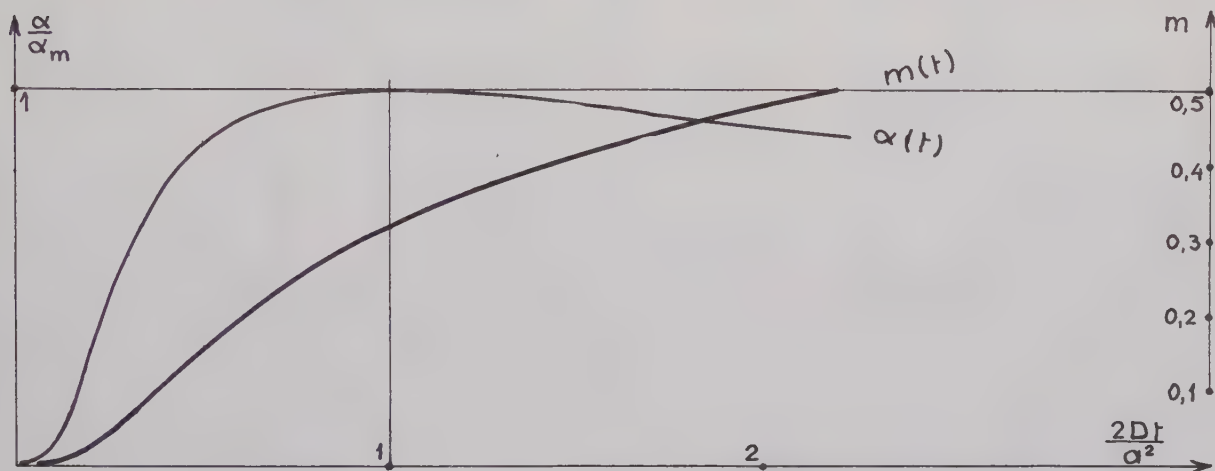


FIGURE 8 : Variation de la différence de marche et de la courbure des rayons

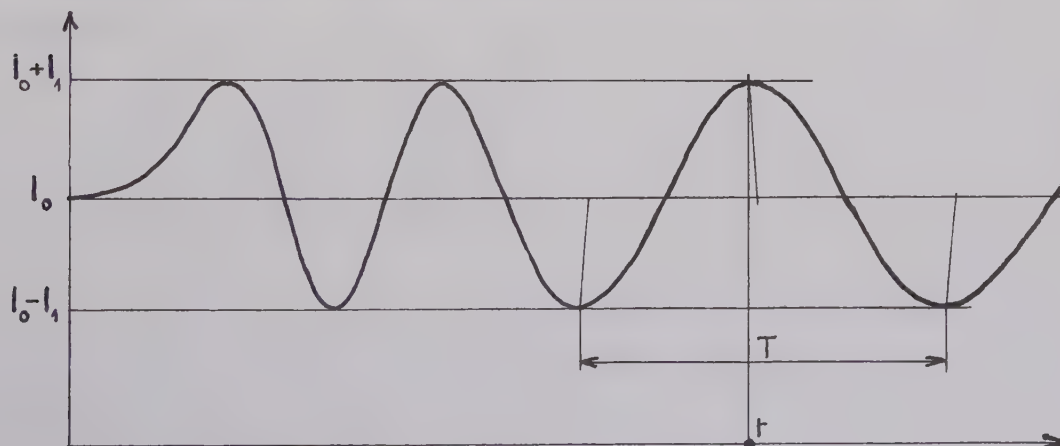


FIGURE 9 : Interférogamme d'une diffusion

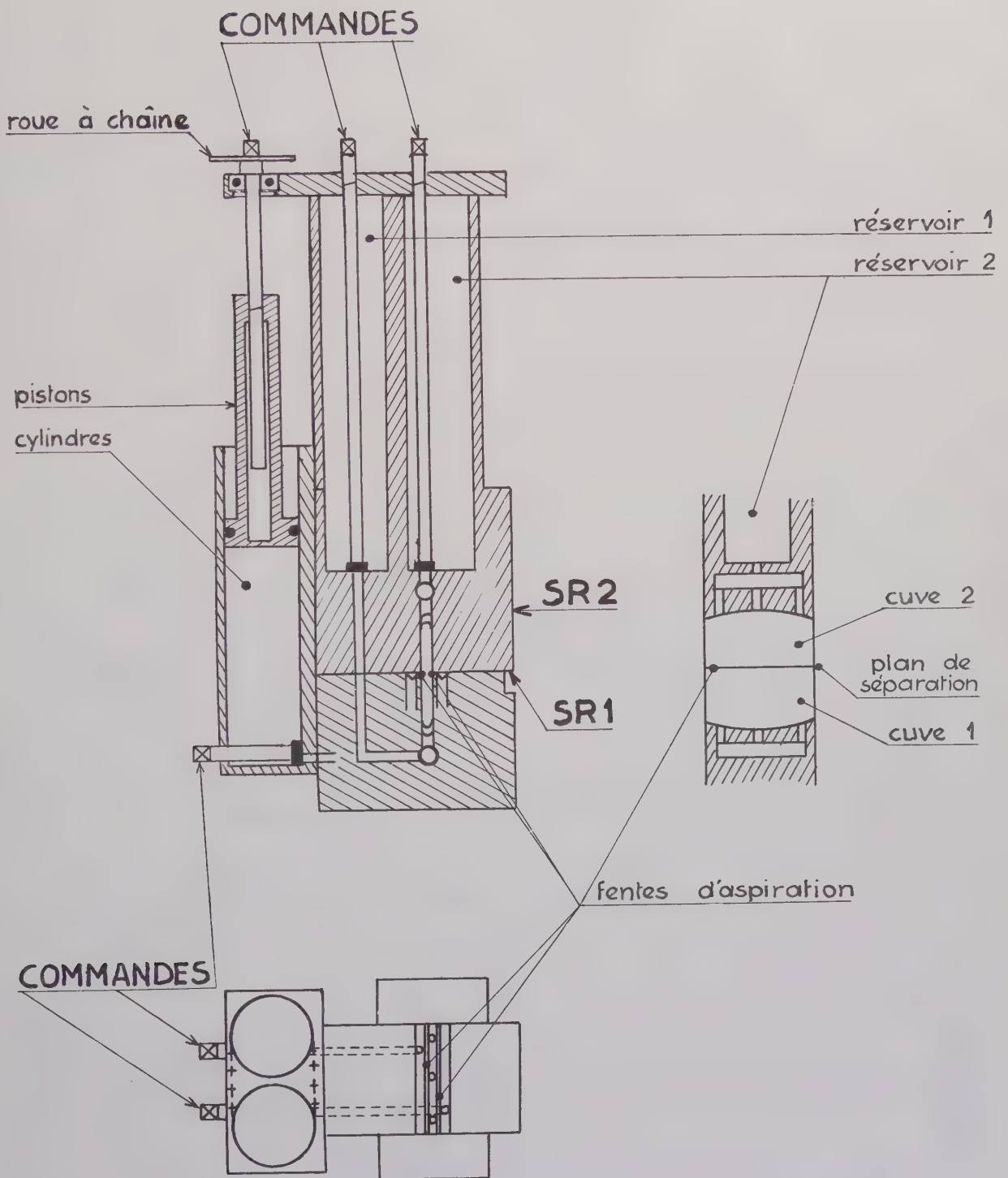


FIGURE 10 : Ensemble de la cellule

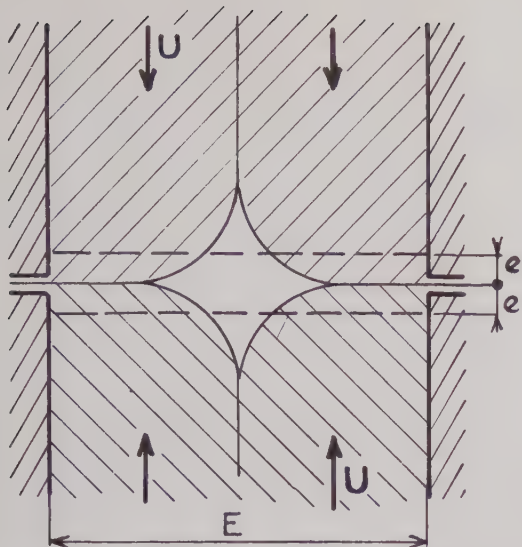


FIGURE 11 : Affinage par écoulement laminaire

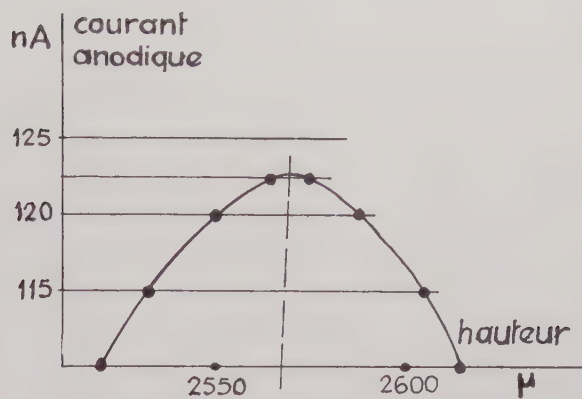


FIGURE 12 : Détermination de l'axe d'un pinceau

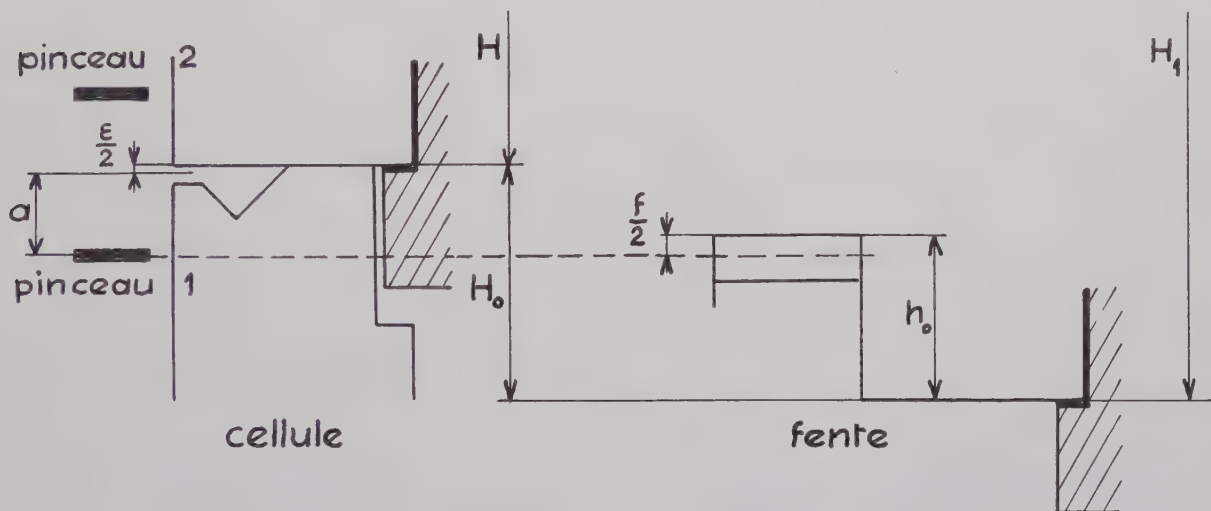


FIGURE 13 : Centrage de la cellule au moyen de la fente de contrôle

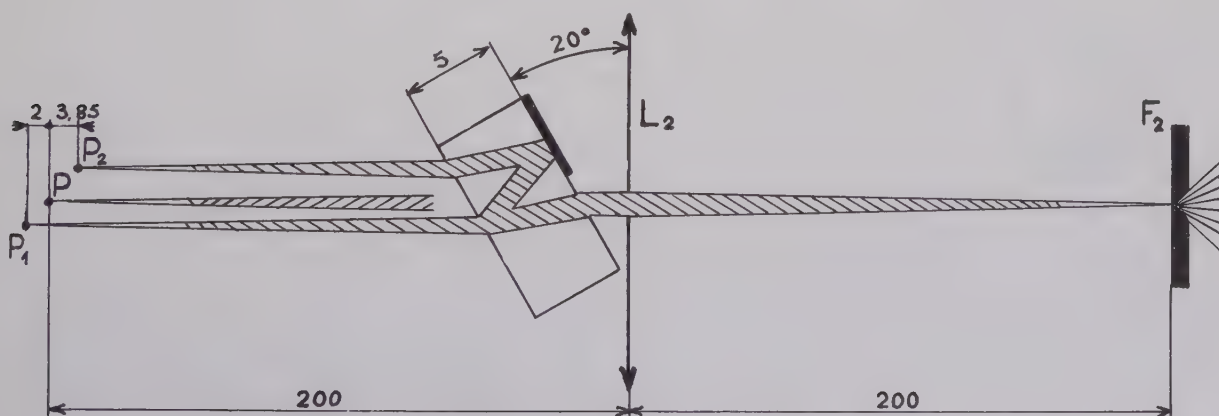


FIGURE 14 : Décalage axial des images de la fente et de la source

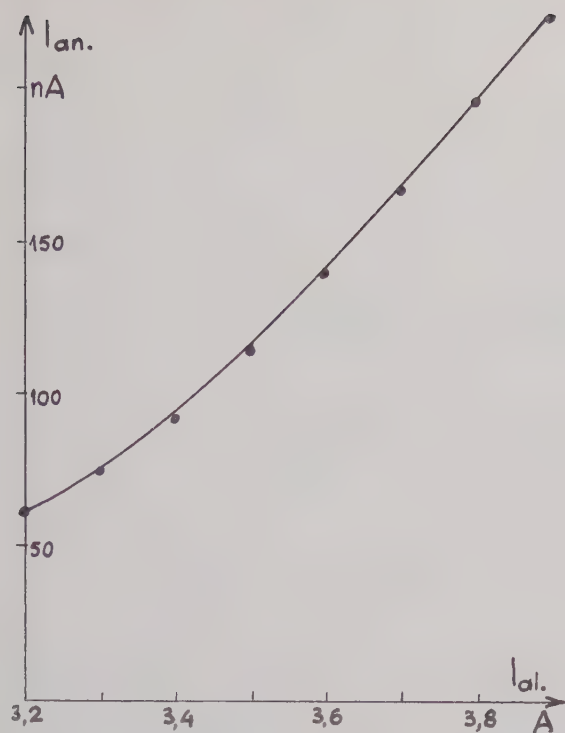


FIGURE 15 : Variation du courant anodique en fonction de l'intensité dans le filament

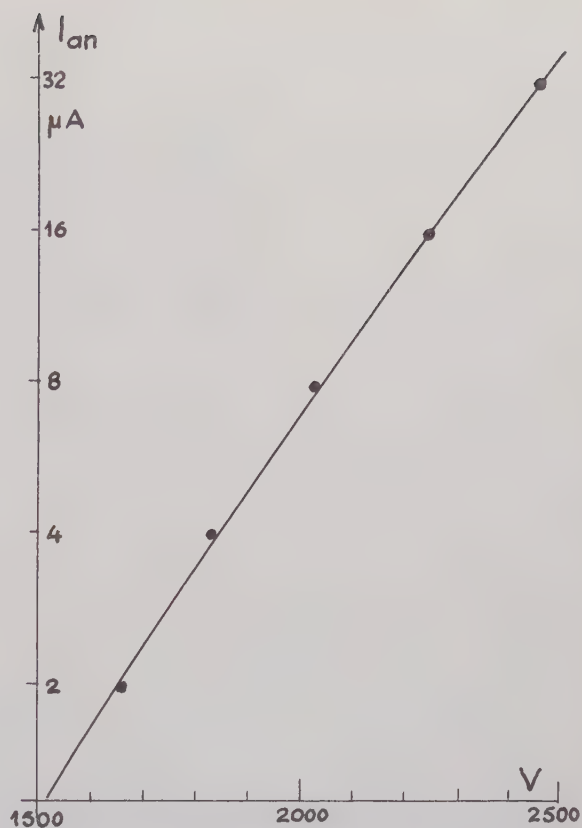


FIGURE 17 : Variation du courant anodique en fonction de la tension d'alimentation

FIGURE 16 : Variation du courant anodique en fonction de l'ouverture de la fente

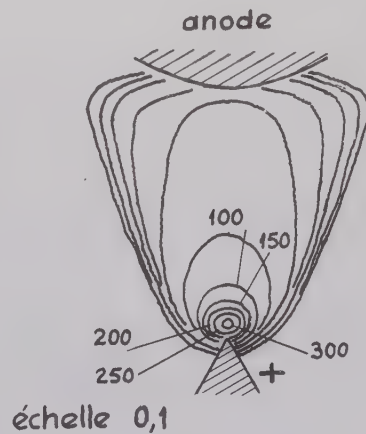
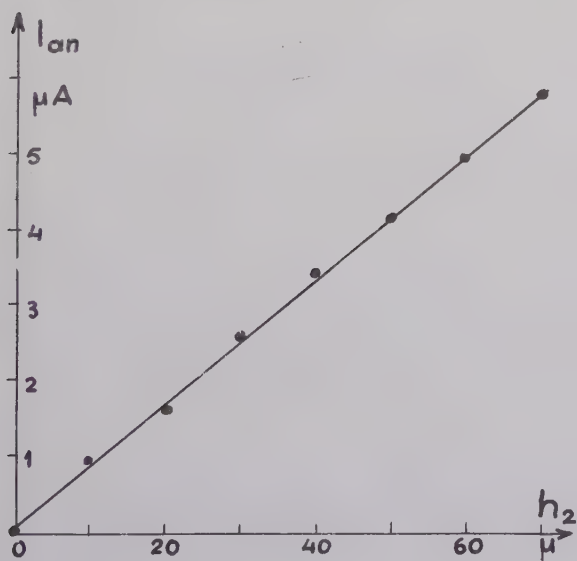


FIGURE 18 : Isobrillances en k, stilb dans une lampe à vapeur de mercure haute pression

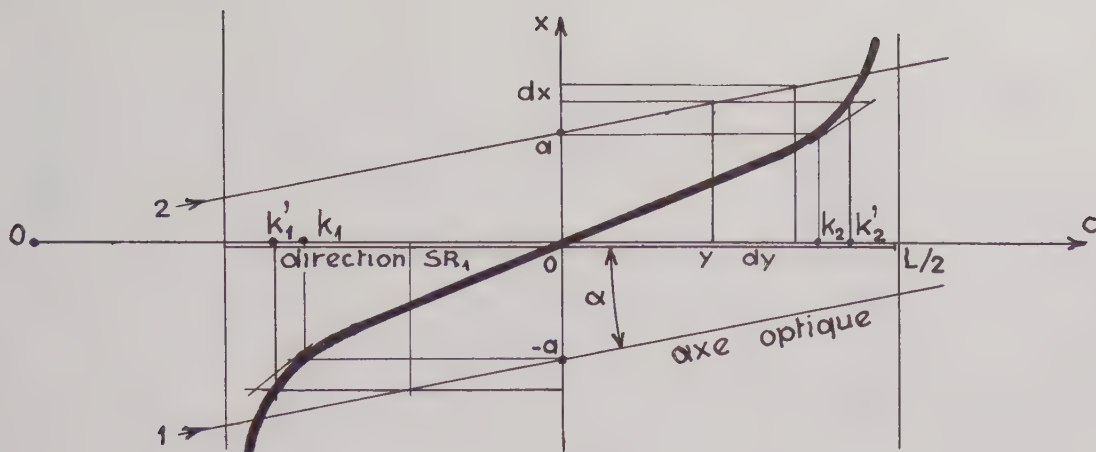


FIGURE 19 : Inclinaison de l'axe optique sur la surface de référence

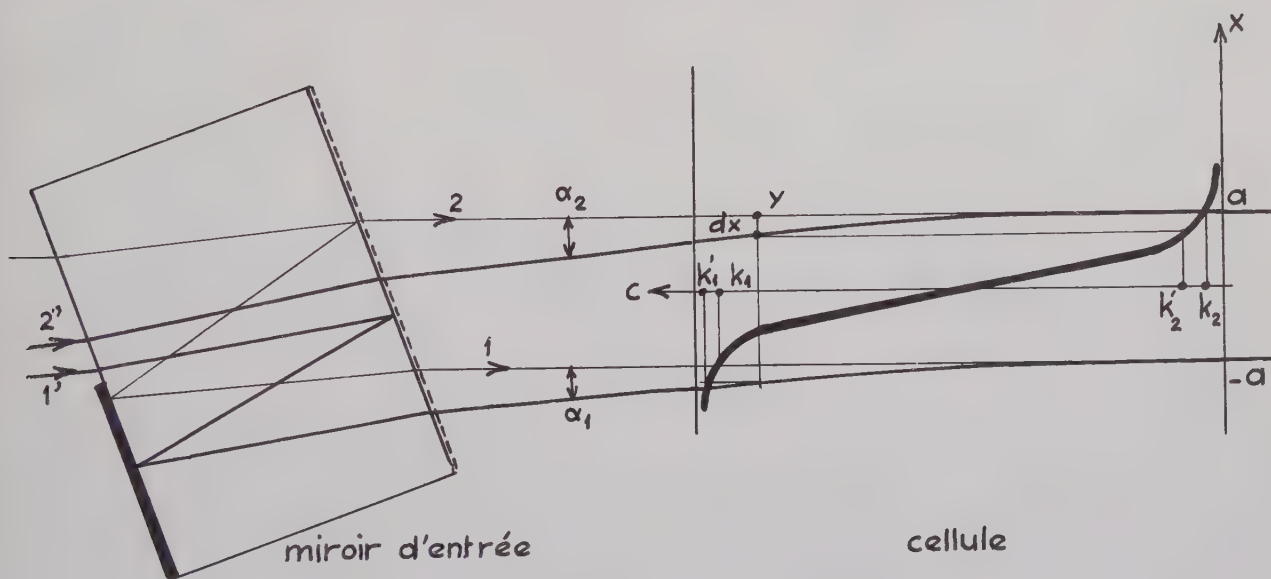


FIGURE 20 : Modification de l'épure optique par courbure des rayons

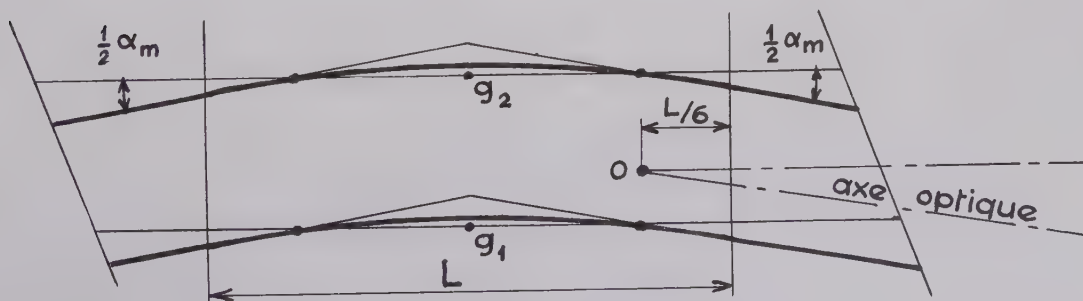


FIGURE 21 : Equilibrage des pinceaux interférents autour de la position théorique

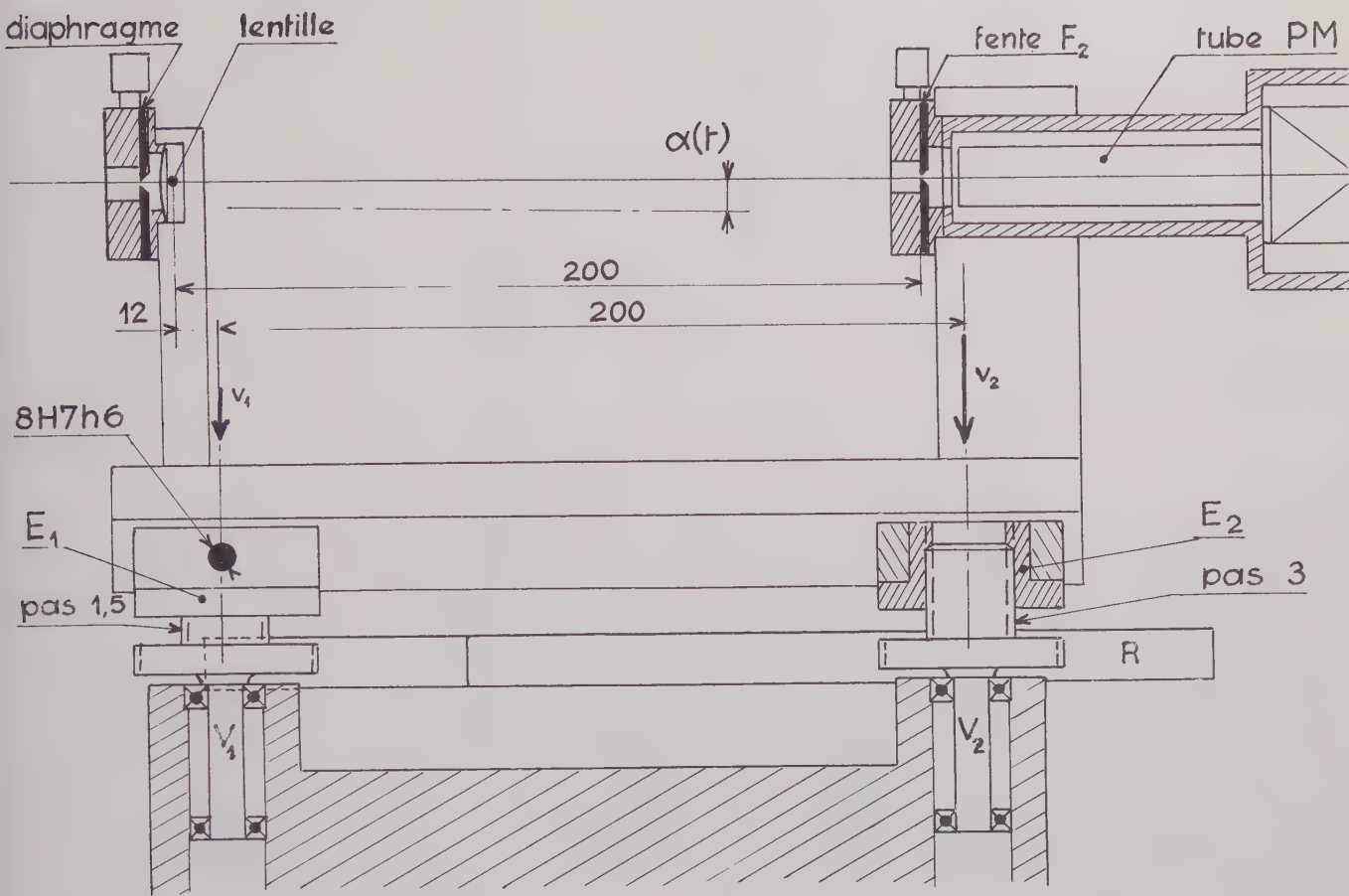
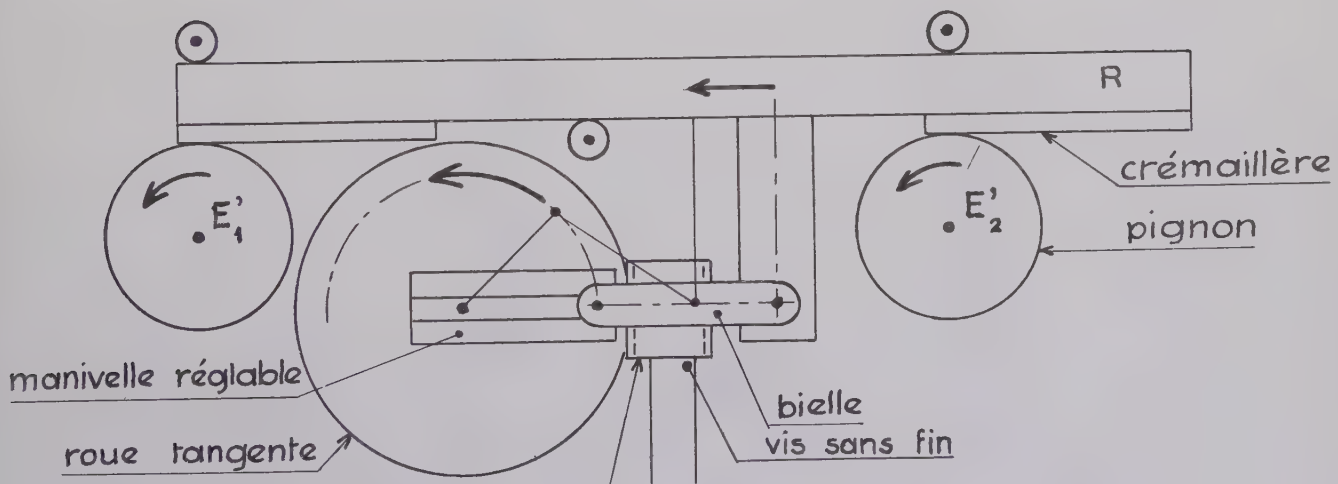


FIGURE 22 : Réglage et correction de l'axe optique



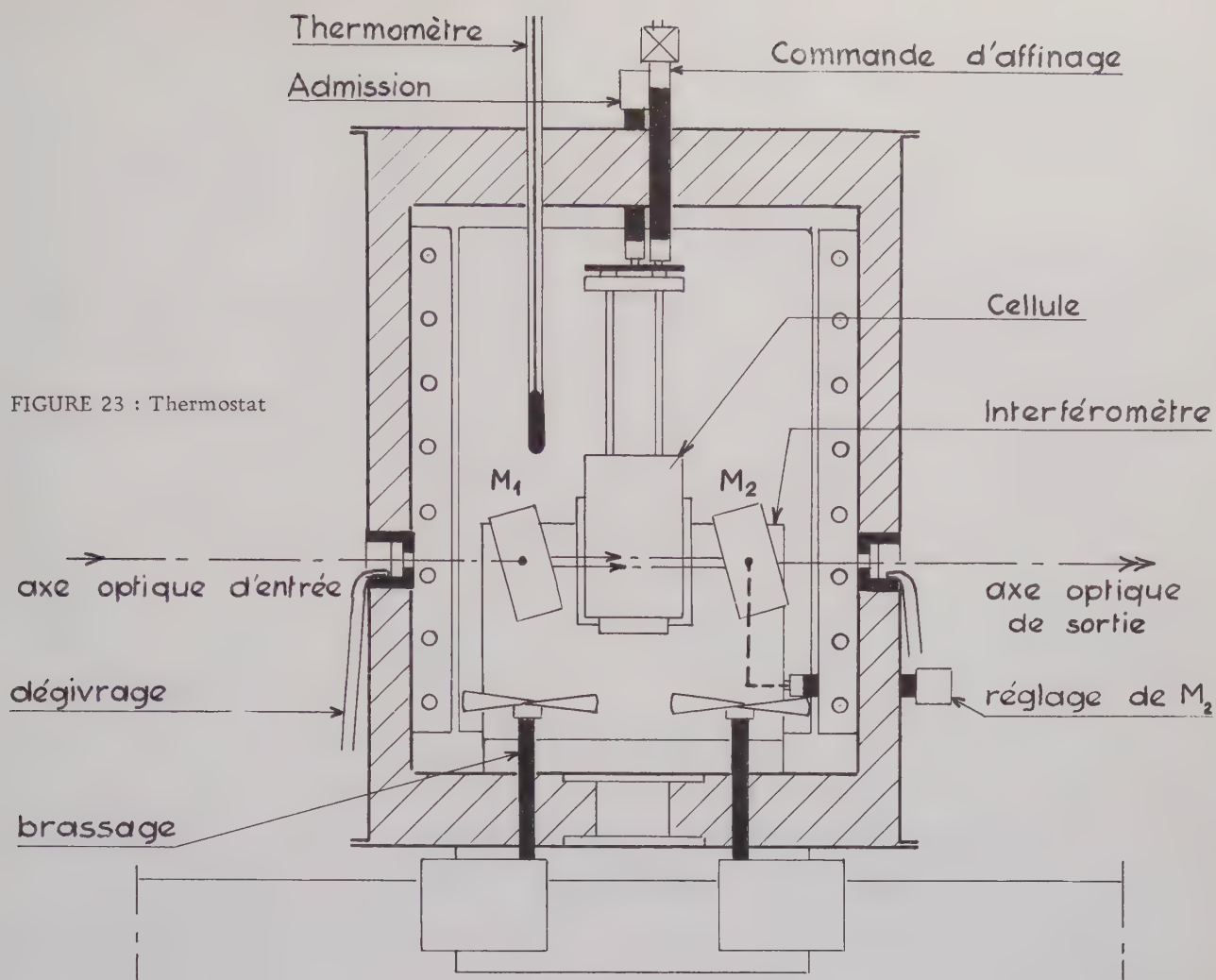
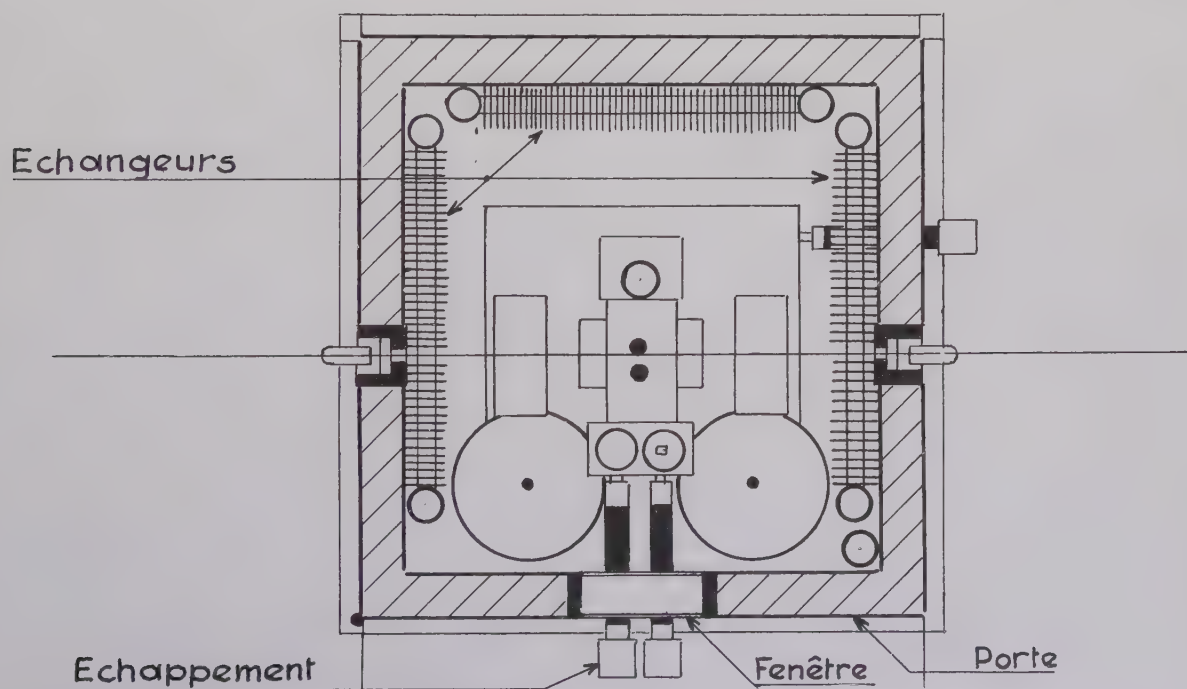


FIGURE 23 : Thermostat



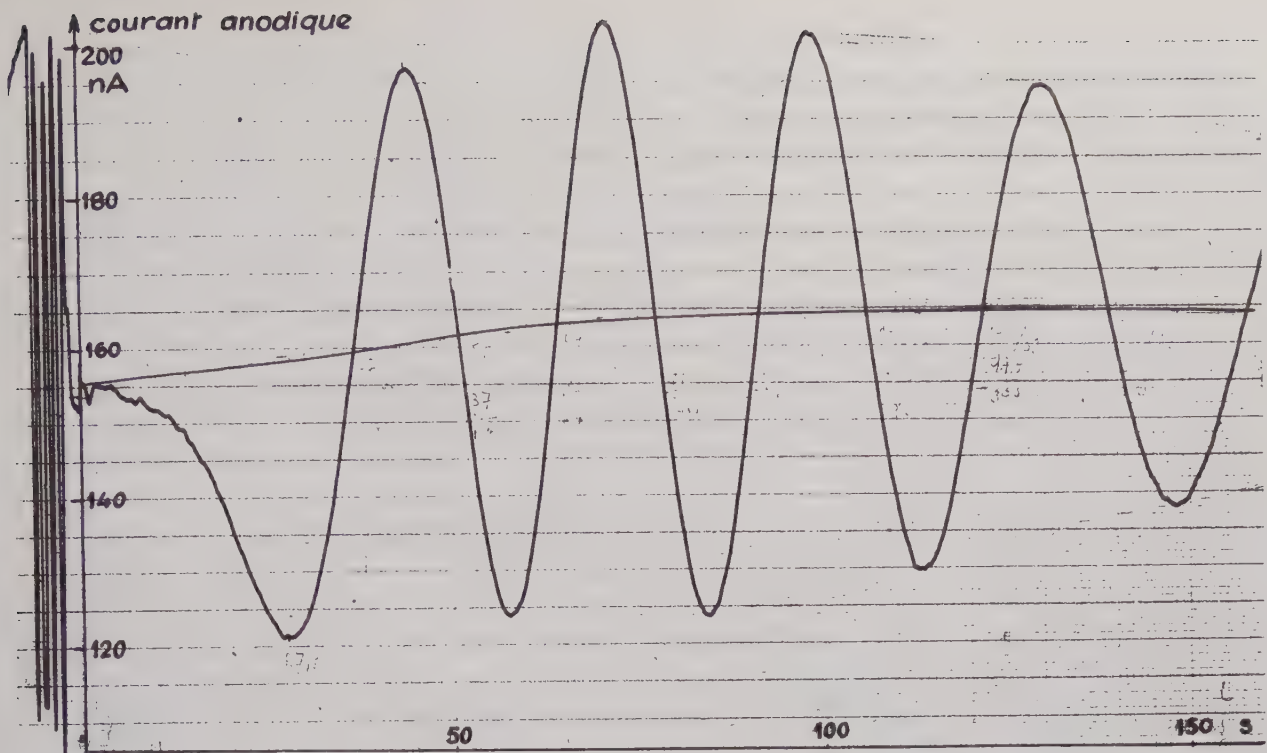


FIGURE 24 : Interférogramme

diffusion du chloroforme ($c_m = 0,5 \%$)
dans le méthanol à $35,6^\circ\text{C}$

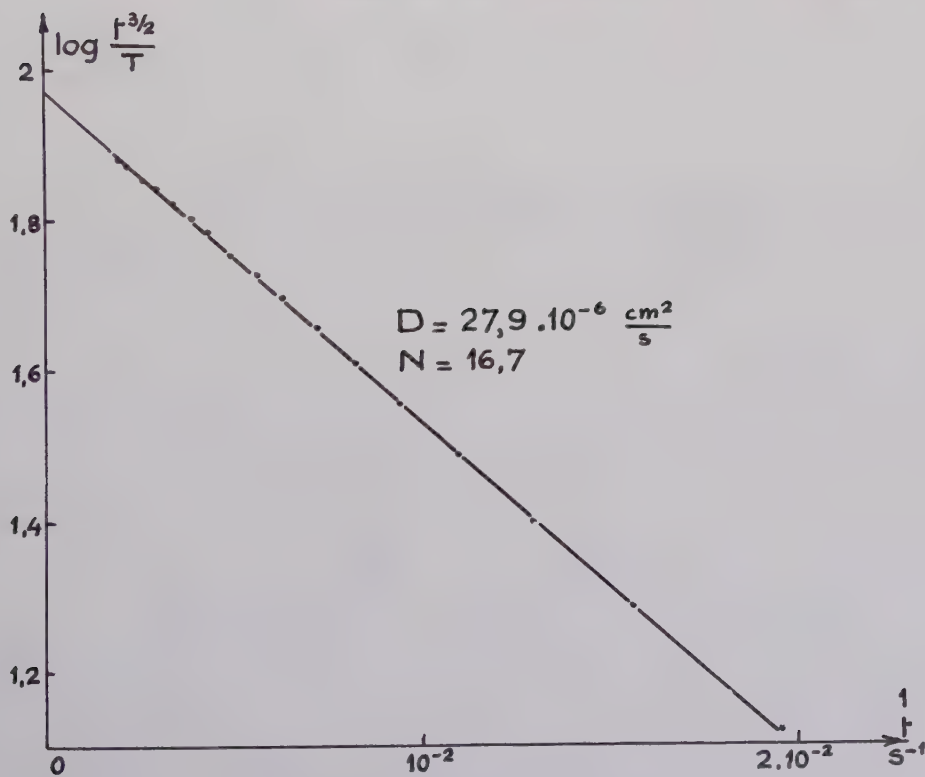


FIGURE 25 : Diagramme de dépouillement, calcul de D

FIGURE 26 : Variation de la fluidité de l'eau et du coefficient de diffusion de l'urée, en fonction de l'inverse de la température absolue

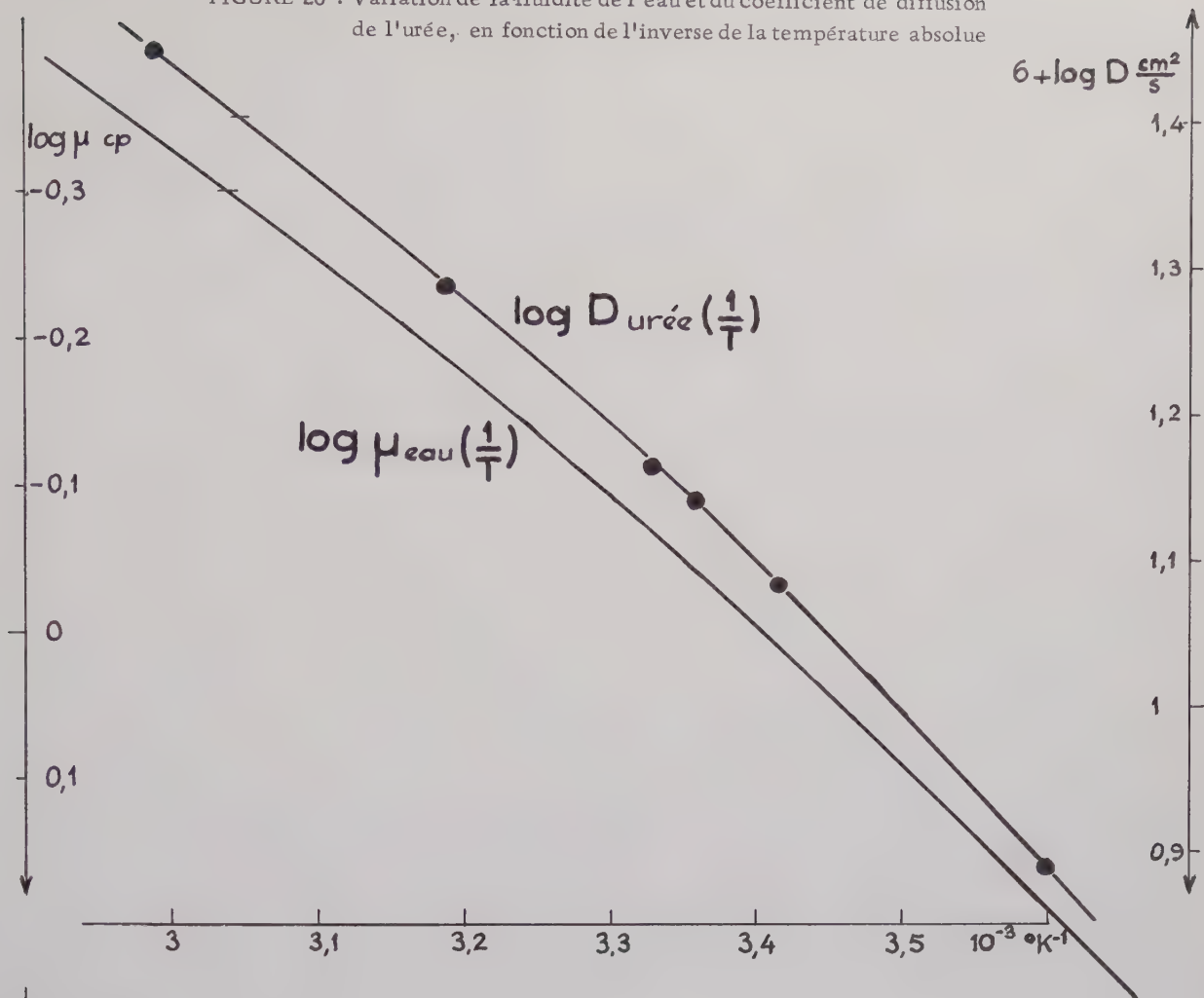
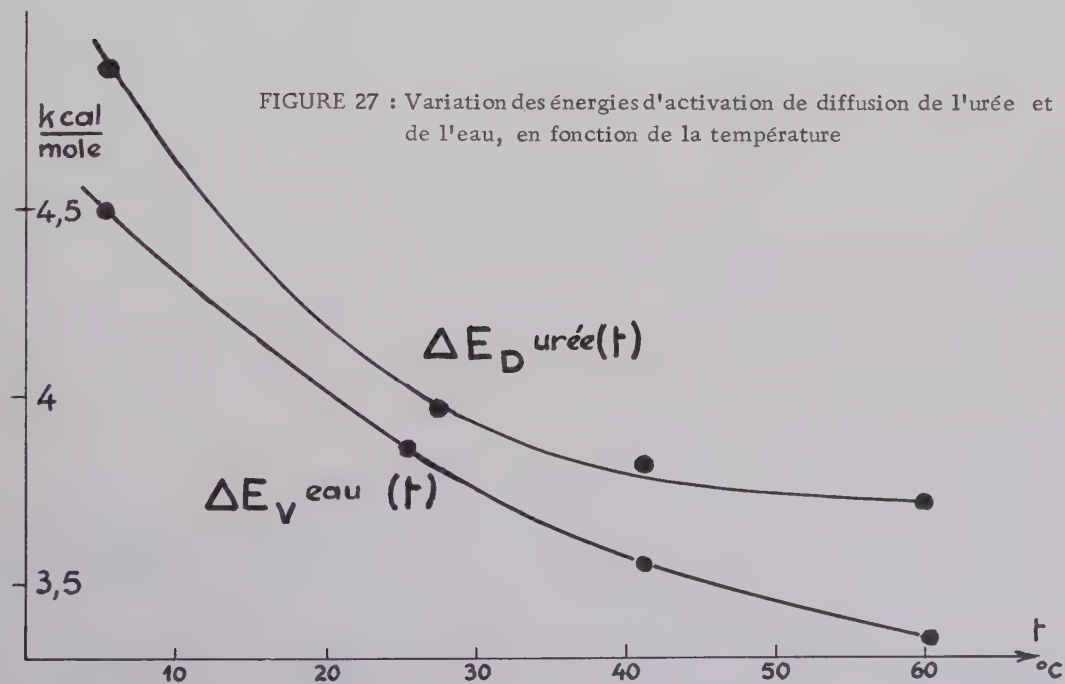
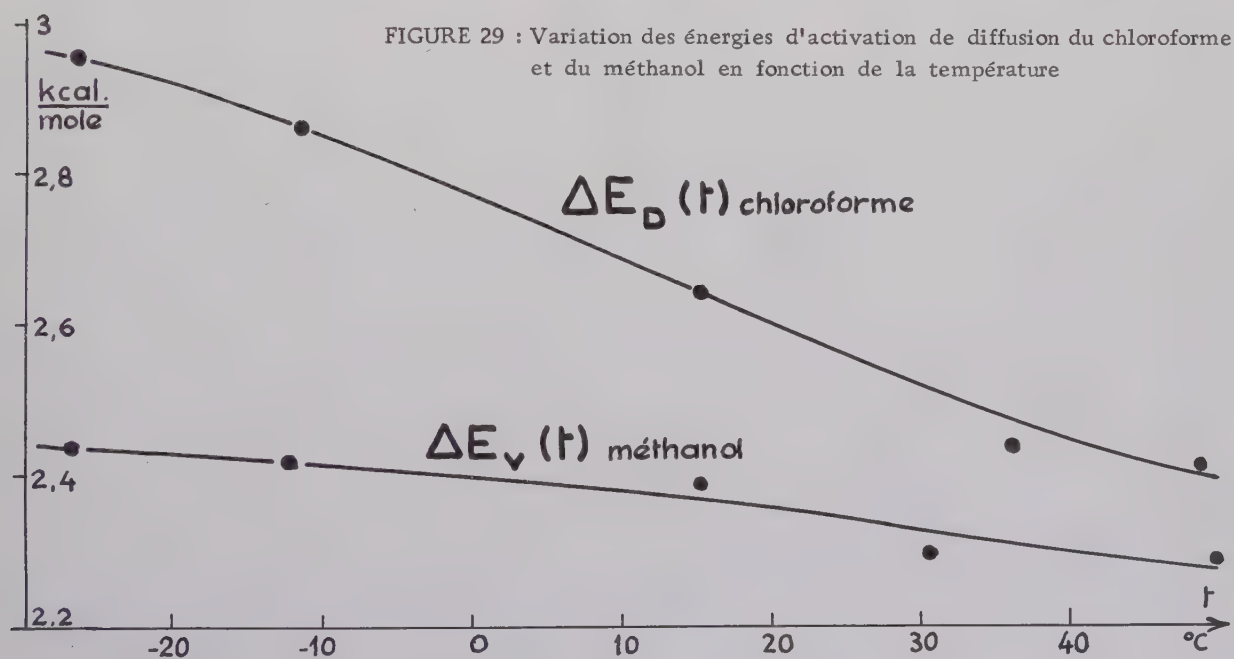
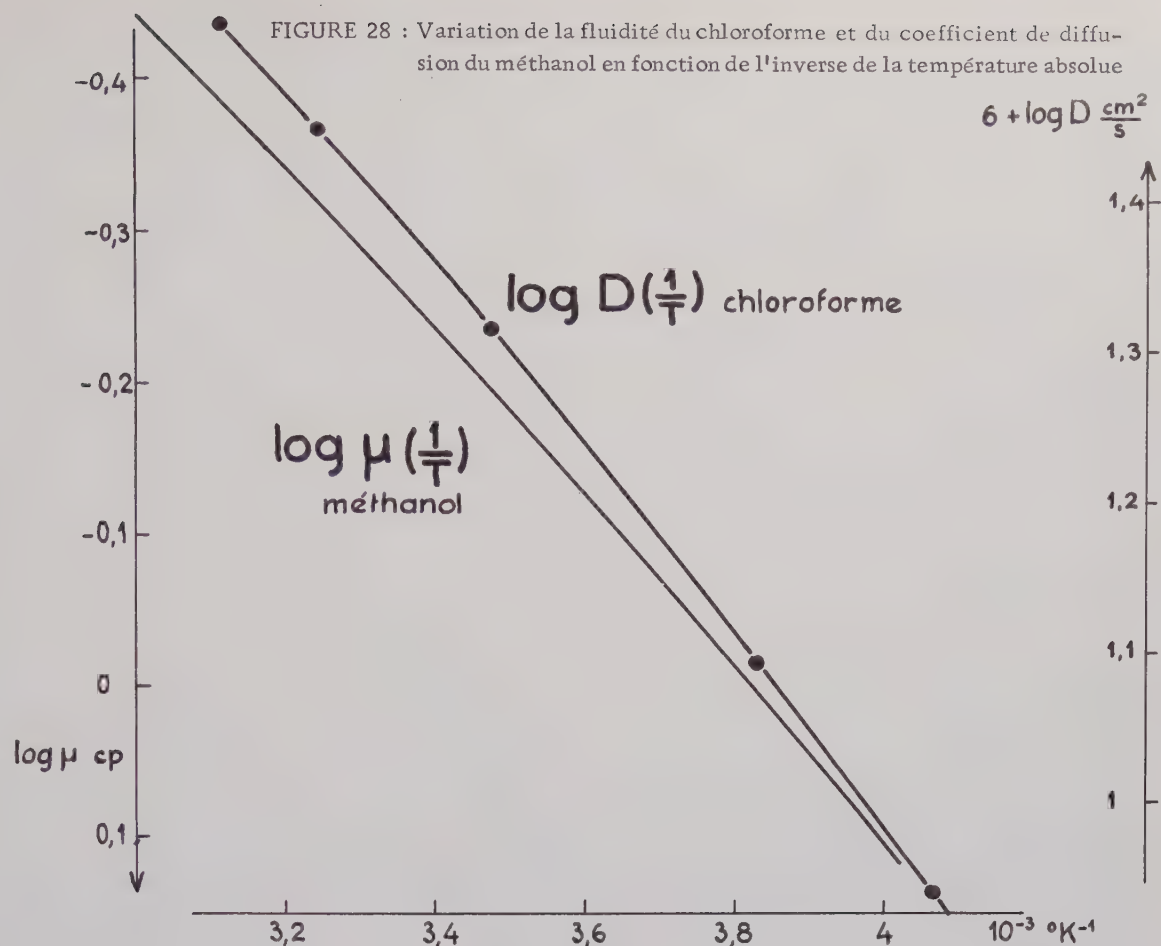


FIGURE 27 : Variation des énergies d'activation de diffusion de l'urée et de l'eau, en fonction de la température





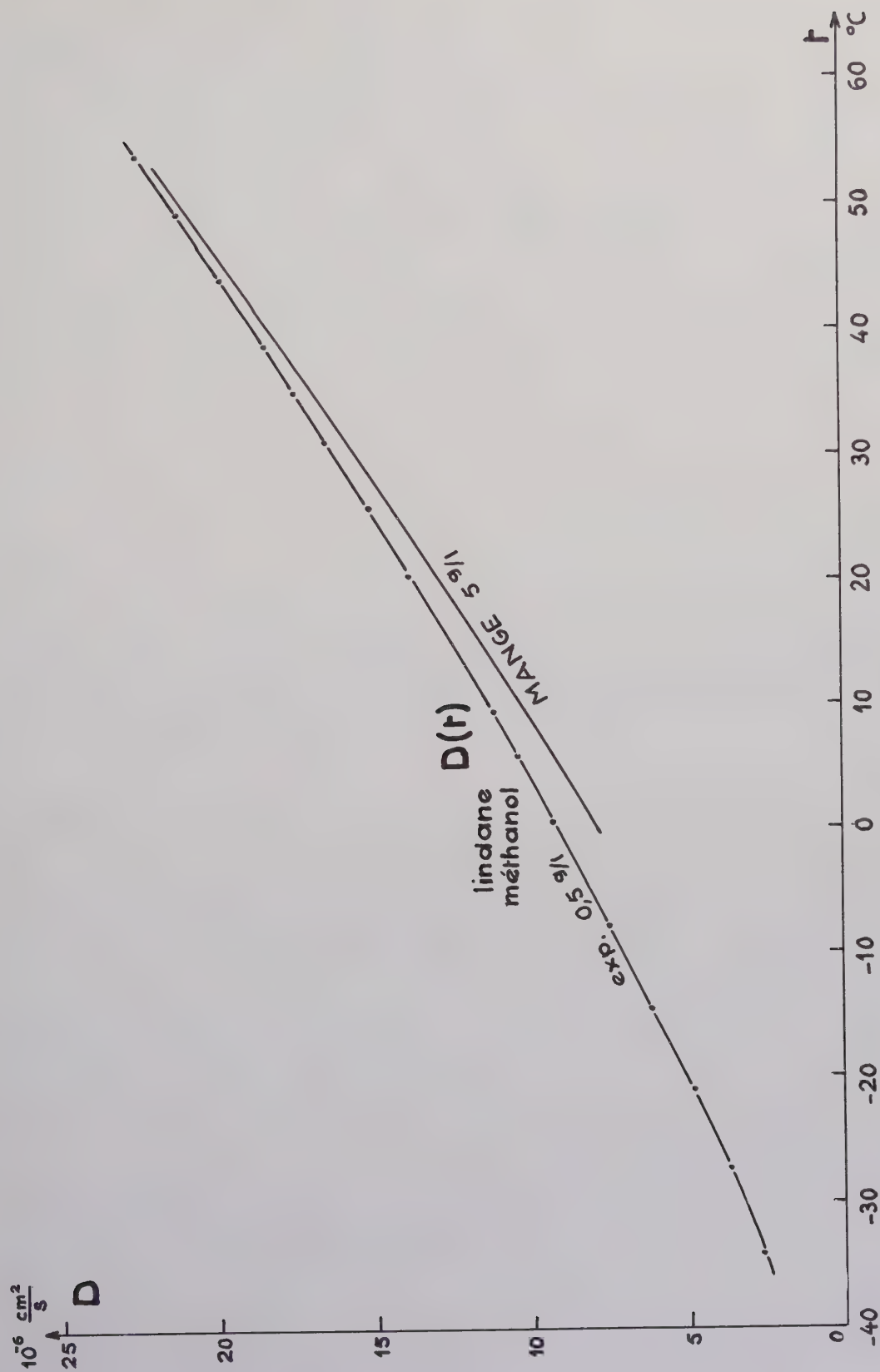


FIGURE 30 : Variation du coefficient de diffusion du lindane dans le méthanol en fonction de la température

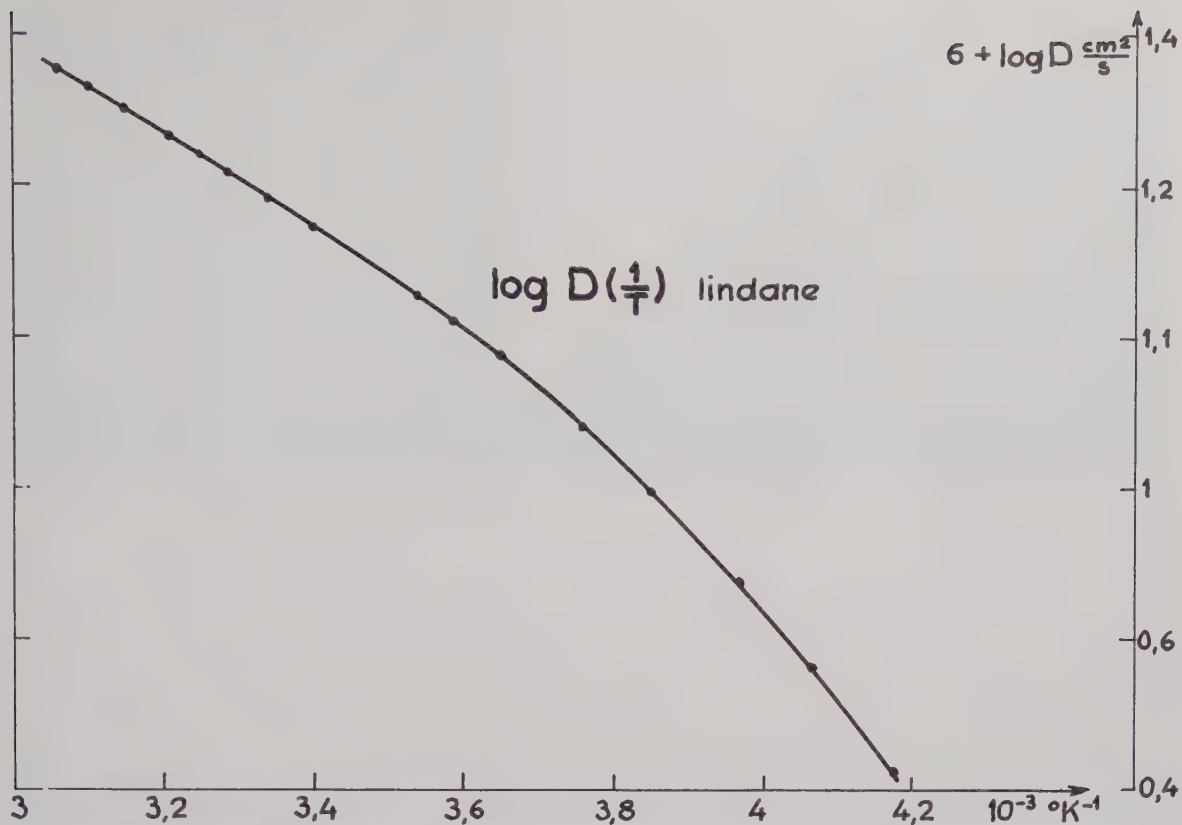


FIGURE 31 : Variation du coefficient de diffusion du lindane dans le méthanol en fonction de l'inverse de la température absolue

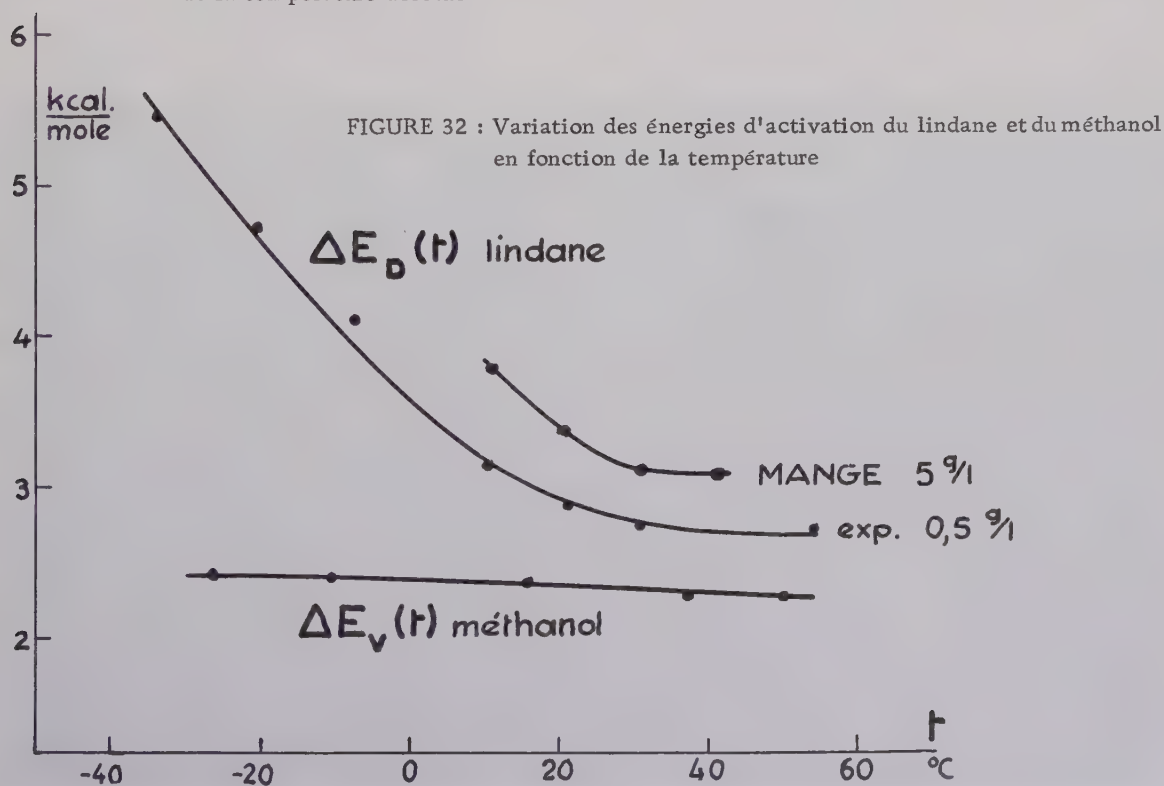
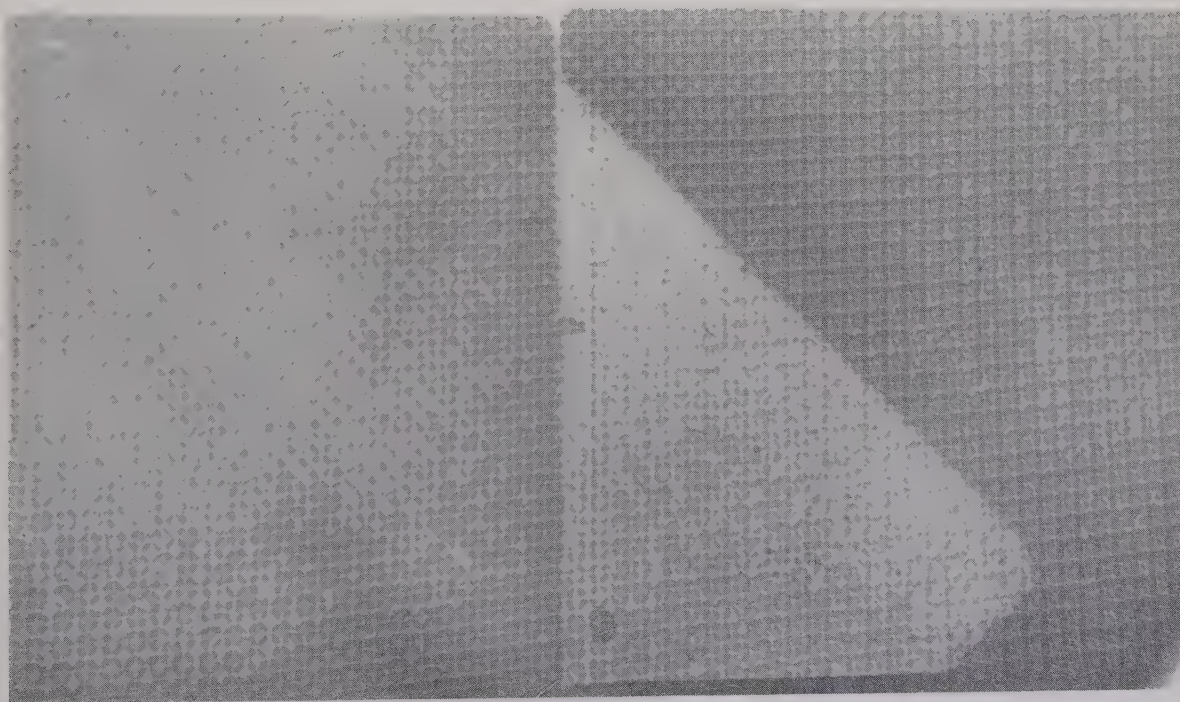
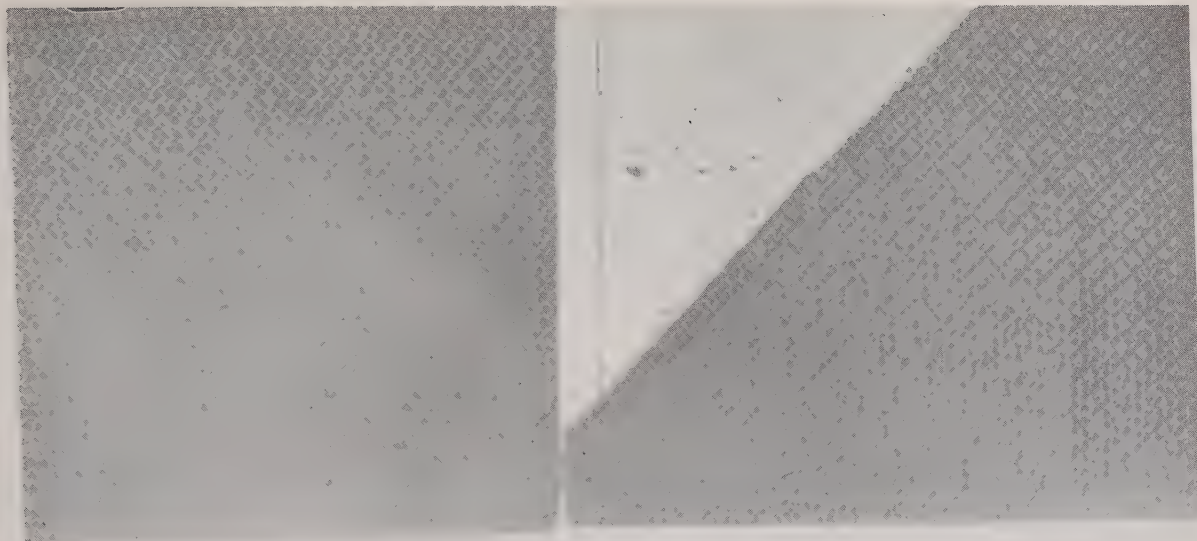
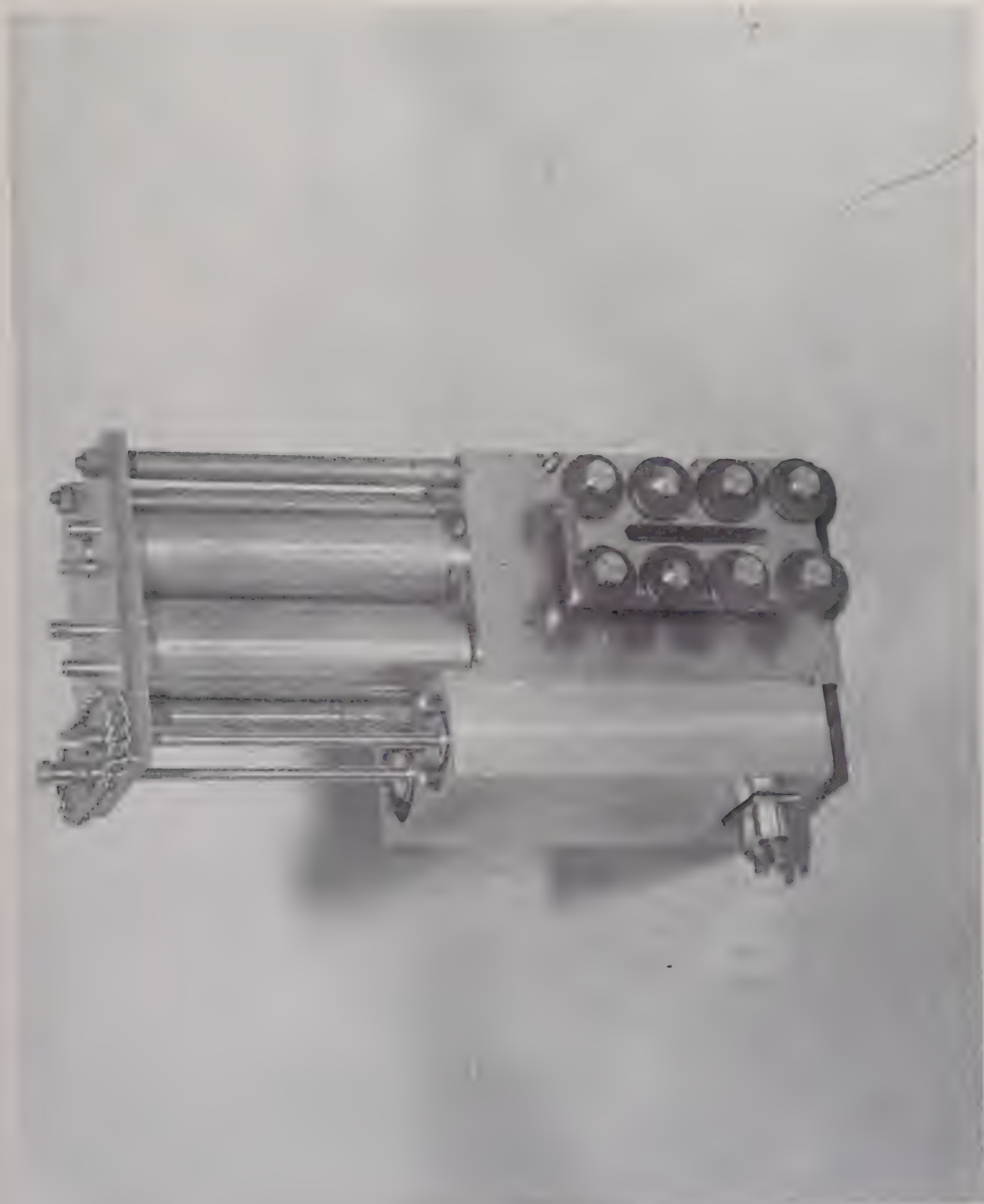


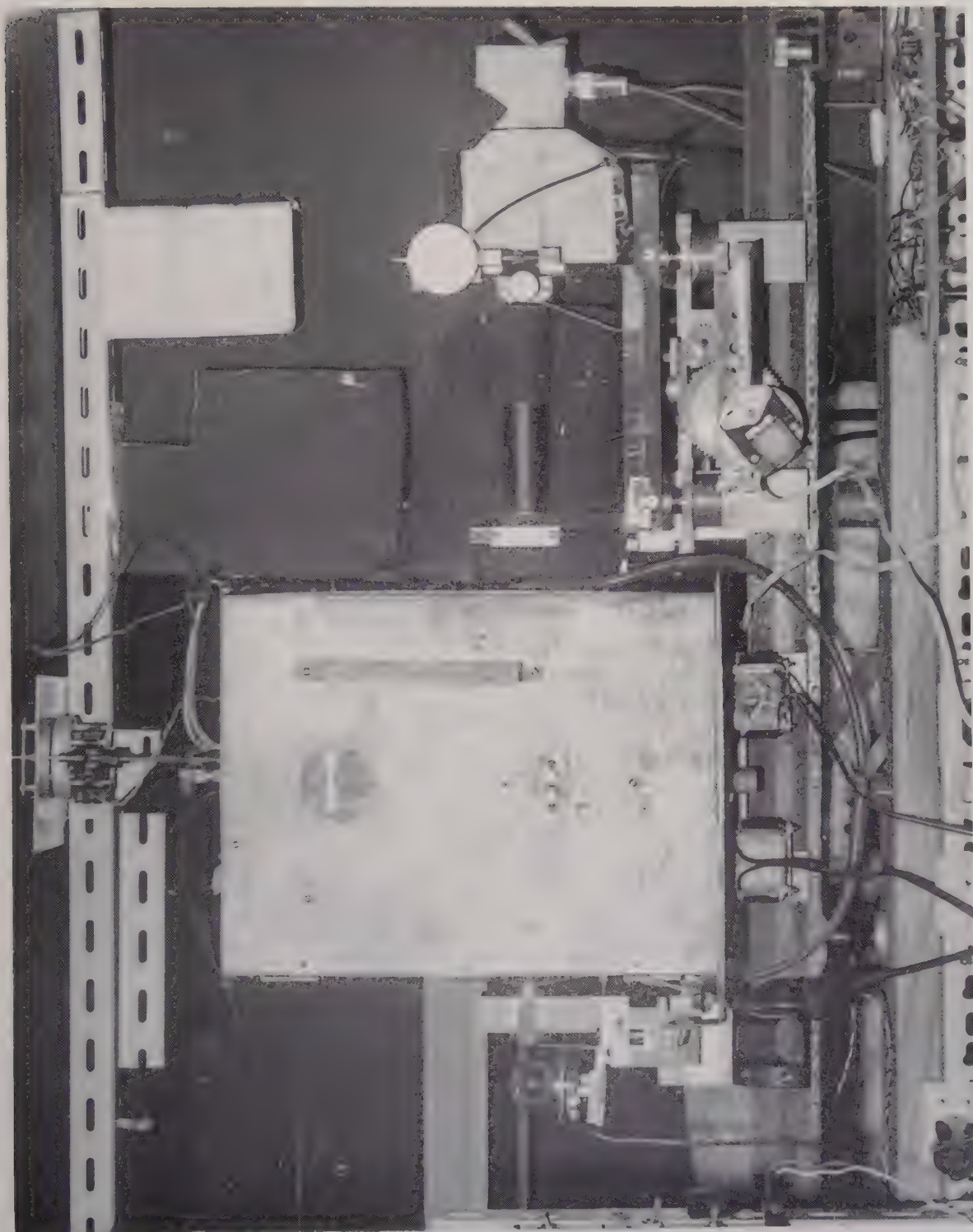
FIGURE 32 : Variation des énergies d'activation du lindane et du méthanol en fonction de la température



A - Fentes d'aspiration



B - Cellule de diffusion en ordre de marche



C - Ensemble de l'appareil aligné sur un banc d'optique

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

PROBLEMES POSES PAR LES MESURES INTERFEROMETRIQUES EN METHODE DE ZERO ASSERVI

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. Ch. EYRAUD
R. BASQUIN
H. BENOIT
B. CLAUDEL
F. SALLES

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé
le permis d'imprimer :
Lyon, le 12 janvier 1967
Le Recteur
Président du Conseil
de l'Université,
P. LOUIS

